

COURS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

d'après la théorie typique de M. GERHARDT,

PAR

A. DAXHELET,

INGÉNIEUR HONORAIRE DES MINES,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES MINES DE LIÉGE,
ATTACHÉ AUX CHARBONNAGES DE LA SOCIÉTÉ JOHN COCKERILL,
PROFESSEUR DE CHIMIE ET DE MÉTALLURGIE A L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE SERAING.

TOME PREMIER

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, ÉDITEUR,
15, rue des Saints-Pères.

BRUXELLES
A. DECQ, LIBRAIRE.

LIÉGE
MÊMES MAISONS.

1869

Liége, Impr. et lith. de J. Daxhelet.

COURS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

d'après la théorie typique de M. GERHARDT,

PAR

A. DAXHELET,

INGÉNIEUR HONORAIRE DES MINES,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE DES MINES DE LIÉGE,
ATTACHÉ AUX CHARBONNAGES DE LA SOCIÉTÉ JOHN COCKERILL,
PROFESSEUR DE CHIMIE ET DE MÉTALLURGIE A L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE SERAING,

TOME PREMIER

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE DE J. BAUDRY, ÉDITEUR,

15, rue des Saints-Pères,

BRUXELLES — A. DECQ, LIBRAIRE.

LIÉGE — MÊMES MAISONS.

1869

DÉPOSÉ

INTRODUCTION.

Lorsque le savant chimiste Gerhardt exposa sa belle théorie typique, il fit une révolution complète dans la chimie, car il attaquait la science par la base en renversant la loi des combinaisons binaires, et par suite l'idée que l'on peut, par des formules, représenter la constitution moléculaire des corps, mais cette nouvelle théorie fait-elle mieux comprendre les phénomènes qui se passent entre les molécules? Simplifie-t-elle l'étude de la chimie? En un mot a-t-elle quelqu'avantage sur la théorie dualistique? Telles sont les questions auxquelles nous allons essayer de répondre.

L'avantage le plus important de cette nouvelle théorie et celui qui, seul, devrait la faire accepter par tous les chimistes, c'est de renverser la barrière qui, jusqu'aujourd'hui, a toujours séparé la chimie inorganique de la chimie oganique et en faisait deux sciences complètement distinctes; en effet n'est-il pas plus rationel de les confondre en une seule? Et qu'importe que les corps soient des produits organiques ou inorganiques? ne doivent-ils pas avoir un mode de composition identique?

L'étude de la chimie inorganique devient, il est vrai, plus difficile, mais, par contre, l'étude de la chimie organique est simplifiée de beaucoup. La séparation qui a toujours existé entre ces deux sciences provient de ce que les chimistes se sont toujours reposés sur une illusion, une fausse interprétation des phénomènes, et ont voulu dévoiler des mystères que la science sera toujours impuissante à pénétrer. « C'est une erreur, dit Gerhardt, de prétendre, comme le font les partisans de la théorie dualistique, que l'on peut, par des formules, représenter la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes. » Rien n'est plus facile de démontrer qu'ils se font illusion. Ainsi, ceux qui admettent que le sulfate de baryte renferme tout formés de l'acide sulfurique et do l'oxyde de baryum, fondent leur opinion sur ce que ce sel est produit par la combinaison directe de ses parties

constituantes. Mais le sulfate de baryte se produit aussi par la combinaison de l'acide sulfureux et du suroxyde de baryum, ou par la combinaison de l'oxygène avec le sulfure de baryum; et l'on peut également convertir le sulfate de baryte en acide sulfureux ou en sulfure de baryum. Si la constitution moléculaire d'un composé pouvait se déduire de son mode de formation, on aurait donc, pour le sulfate de baryte, au moins trois formules différentes :

$$SO^3 + Ba\,O$$
$$SO^2 + Ba\,O^2$$
$$S\,Ba + O^4$$

Mais, dira-t-on, lorsqu'on soumet le sulfate de baryte à l'action d'un courant électrique, il se dédouble en acide sulfurique et oxyde de baryum, et jamais en acide sulfureux et suroxyde de baryum. Nous répondrons à cela que l'acide sulfureux ne peut subsister en présence des suroxydes ; il en absorbe l'oxygène pour se transformer en acide sulfurique; mais si le courant électrique est assez fort et si son action se prolonge assez longtemps, le sulfate de baryte sera décomposé en ses trois éléments oxygène, soufre et baryum. Ainsi donc, les formules chimiques ne doivent et ne peuvent pas représenter la constitution moléculaire des corps, elles n'expriment que des rapports, des analogies, peu importe sous quelle forme est engagé dans une combinaison, tel élément ou tel groupe d'éléments. La meilleure formule d'un corps est celle qui rend sensible le plus de rapports, le plus d'analogies. Si l'on a, dans certains cas, représenté le sulfate de baryte comme étant formé par la combinaison d'un acide et d'une base, ce n'est pas pour exprimer le mode de formation de ce sel, mais bien parce que cette formule éveille en nous certaines analogies avec d'autres corps semblables, et rend sensible plusieurs doubles décompositions dont est susceptible le sulfate de baryte. Par exemple ce sel offre beaucoup de ressemblance, sous le rapport des transformations chimiques, avec les sulfates de potasse, de chaux, de zinc, etc.; il suffit de remplacer l'oxyde de baryum par l'oxyde de potassium, l'oxyde de calcium ou l'oxyde de zinc, pour le transformer en d'autres sulfates; ou bien il suffit de remplacer l'acide sulfurique par l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc , pour le transformer en d'autres sels de baryte. Mais

cela ne nous empêche pas, pour expliquer certaines réactions, de représenter le sulfate de baryte comme étant formé par la combinaison de l'acide sulfureux avec le suroxyde de baryum, ou par la combinaison de l'oxygène avec le sulfure de baryum.

La nouvelle théorie typique a donc, comme on vient de le voir, un grand avantage sur l'ancienne, et ses principes, beaucoup plus rationnels, sont destinés, nous n'en doutons pas, à détrôner complètement les principes dualistiques, qui constituent aujourd'hui la base de la science.

Appelé à donner le cours de chimie aux élèves de l'école industrielle de Seraing, nous avons résolu d'adopter la théorie typique, mais M. Gerhardt n'a appliqué ses principes qu'à la chimie organique; nous avons voulu les appliquer à la chimie inorganique. Cette application a nécessité une nouvelle classification des corps simples et des corps composés, une nomenclature et une détermination des poids atomiques en rapport avec cette théorie.

Pour appliquer les principes des radicaux, des substitutions et des doubles décompositions à toutes les réactions connues, nous avons été entraîné à faire un cours complet de chimie inorganique en consultant les savants qui ont traité cette matière tels que Berzélius, Thennard, Mittcherlig, Liebig, Dumas, Régnault ,Pélouze, etc. Nous ne saurions nous dispenser de reconnaître aussi les obligations nombreuses que nous devons aux leçons de notre savant professeur M. Chandelon.

Nous avons dû parler de quelques corps organiques d'une application fréquente en chimie minérale, tels que l'alcool, l'éther, etc.

C'est le résultat de ce travail que nous publions aujourd'hui, puisse-t-il aider à la propagation de cette belle théorie dans l'enseignement et notre but sera atteint. Nous terminerons cet ouvrage par une classification de tous les corps en général sans nous inquiéter s'ils sont d'origine organique ou d'origine inorganique et nous montrerons, par là, comment les deux sciences se confondent en une seule.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

§ 1. La *Chimie,* comme la *Physique,* a pour but l'étude des propriétés générales des corps et de l'action qu'ils exercent les uns sur les autres. Les faits occasionnés par ces actions sont appelés *phénomènes*. Mais ce qui distingue le phénomène chimique du phénomène physique, c'est qu'il en résulte une altération complète des corps mis en présence. Ainsi : Si l'on frotte un barreau de fer avec un aimant, il acquiert des propriétés magnétiques, c'est-à-dire, qu'il attire le fer, mais il n'est nullement altéré il a conservé toutes les propriétés du fer. Mais si, après l'avoir humecté, on l'expose à l'air, il ne tardera pas à se couvrir d'une croute jaunâtre et, après un temps plus ou moins long, le barreau tout entier aura été transformé en ce nouveau composé que l'on nomme *rouille,* et qui ne possède plus aucune des propriétés du fer, c'est alors un *phénomène chimique*.

Ainsi, il sera toujours facile de déterminer si un phénomène est du ressort de la chimie ou du ressort de la physique, selon qu'il y aura ou qu'il n'y aura pas altération des corps mis en présence.

§ 2. On appelle *Corps,* tout ce qui jouit de l'étendue et de l'impénétrabilité.

Les corps pondérables se divisent en deux groupes : les *corps organiques* et les *corps inorganiques*. Les corps organiques sont ceux qui jouissent de la vie, ils comprennent les substances animales et végétales. La science qui s'occupe de ces corps s'appelle *Chimie Organique.*

Les Corps inorganiques sont privés de vie, ce sont les substances minérales, l'étude de ces corps comprend la *chimie minérale* ou *inorganique*.

Nous ne nous occuperons dans ce traité que de la chimie minérale;

nous examinerons seulement quelques corps organiques dont on fait un usage très-fréquent en chimie inorganique.

§ 3. On sait par la physique, que les corps peuvent être divisés en plusieurs parties, et ces parties elles-mêmes en particules de plus en plus petites, jusqu'à ce qu'enfin elles échappent à nos sens et à nos instruments. Par la pensée, on peut encore continuer la divisibilité de ces particules, si petites qu'elles soient, et arriver ainsi à conclure que la matière est divisible à l'infini; mais il n'en est pas ainsi. La divisibilité a une limite, et la dernière partie indivisible a été nommée *atome*. On donne le nom de *molécule* à la réunion de plusieurs atomes. Ceux-ci peuvent être de même nature ou de nature différente, dans le premier cas on obtient la molécule d'un corps simple, et dans le second la molécule d'un corps composé.

On ne sait rien quant à la forme et à la grandeur de l'atome, mais nous devons admettre l'existence des atomes comme une vérité fondamentale, qui doit servir de base à la science qui nous occupe.

On ne peut obtenir l'atome et la molécule par aucun procédé de pulvérisation si exact qu'il soit; la plus petite partie que l'on puisse obtenir par la division mécanique, s'appelle *particule*. La particule se compose d'une réunion d'atomes groupés les uns autour des autres; les particules groupées à leur tour constituent le corps dans sa structure et son ensemble.

§ 4. Pour tenir les atomes ainsi groupés, il faut admettre une *force attractive*, cette force a reçu le nom de *Cohésion*. On admet aussi l'existence d'une force *répulsive*, qui tend au contraire à écarter les atomes, et qui, par conséquent, contrebalance les effets de la première. Le calorique nous fournit un bel exemple de cette force répulsive; en effet : on sait que si l'on chauffe une barre de cuivre elle s'allonge, elle se dilate, ce phénomene est dû à l'écartement des atomes, or qui a pu produire cet écartement si ce n'est le colorique.

§ 5. Tous les corps peuvent se présenter sous trois états différents; ils sont : *solides, liquides* ou *gazeux*.

Les corps solides sont doués d'une forme particulière, tels que : les pierres, les métaux, les tissus organiques. Les molécules des corps solides ne sont pas mobiles, on en déduit que, dans ces corps, la force attractive l'emporte sur la force répulsive.

Les corps liquides n'ont aucune forme qui leur est propre, ils prennent la forme des vases qui les contiennent; leurs molécules sont très-mobiles, et à l'état de repos ils prennent une surface horizontale.

Dans les corps gazeux, les molécules tendent constamment à s'écarter les unes des autres. Ainsi, dans les corps liquides et les corps gazeux

la force répulsive l'emporte sur la force attractive.

Les gaz sont *coërsibles* ou *permanents :*

Les gaz sont coërsibles lorsqu'ils peuvent se liquéfier par la compression ou le froid.

Les gaz permanents, au contraire, ne peuvent devenir liquides quels que soient le froid et la pression auxquels on les soumet.

Quelques corps peuvent affecter les trois états, telle est l'eau qui est solide à 0° et en dessous, liquide au dessus do 0° et enfin gazeuse à 100°. Les métaux, qui sont solides, peuvent passer à l'état liquide sous l'action de la chaleur, et quelques-uns mêmes sont susceptibles de se réduire en vapeur.

§ 6. Nous avons vu que le groupement des atomes constituait les corps dans leur structure et leur ensemble. Si, par un moyen quelconque, l'on sépare les atomes des corps, et qu'alors l'on supprime cette cause, les atomes vont de nouveau se rapprocher; dans ce cas leur groupement se fera de manière à produire une forme géométrique. Ce phénomène est appelé *Cristallisation.* Nous n'examinerons pas en détail tous les procédés employés pour opérer la cristallisation, ce serait nous écarter de notre but, nous dirons seulement qu'elle peut se faire par trois procédés :

1° En mettant le corps en fusion à l'aide de la chaleur, et en le soumettant ensuite à un refroidissement lent.

2° En dissolvant le corps dans un liquide, et en faisant évaporer cette dissolution à l'aide de la chaleur ou *spontanément,* jusqu'à ce que le corps solide se dépose.

3° En soumettant le corps à l'action de la chaleur, jusqu'à ce qu'il se réduise en vapeur, et en condensant la vapeur.

Généralement le même corps affecte toujours la même forme cristalline. Cependant certains corps possèdent la propriété de pouvoir cristalliser de plusieurs manières, on les nomme *Corps dimorphes.* Cette propriété a été appelée *Dimorphisme, Polymorphisme* ou *Allotropie.* Dans ce cas, le même corps présente souvent, sous ces deux états, des propriétés différentes.

Si deux ou plusieurs corps différents cristallisent de la même manière, on les appelle *Corps Isomorphes,* et cette propriété se nomme *Isomorphisme.* Les corps qui ne cristallisent pas sont dits *Corps Amorphes.*

§ 7. Tous les corps de la nature sont rangés en deux grandes catégories :

La première comprend les *corps simples* ou *éléments*, et la seconde les *corps composés.*

Les *corps simples* ou *éléments* sont ceux desquels on n'a pu extraire

qu'une seule substance; ainsi, de quelque manière que l'on traite le fer, on n'a pu en extraire que du fer.

Les *corps composés* sont ceux dont on peut séparer plusieurs substances ayant chacune des propriétés différentes. Ainsi : si l'on chauffe de l'oxyde de mercure, qui est solide, on en retire de l'oxygène gazeux et du mercure liquide.

Les molécules des corps simples sont aussi simples : les molécules des corps composés sont aussi complexes, et renferment autant d'atomes élémentaires qu'il y a de corps simples dans le composé. Ainsi la molécule de l'oxyde de mercure est formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes de mercure.

Les corps simples connus jusqu'aujourd'hui sont au nombre de 66. En voici la liste avec le symbole qui les représente .

Aluminium	Al	Hydrogène	H
Antimoine	Sb	Iode	Io
Argent	Ag	Ilménium	Il
Arsenic	As	Iridium	Ir
Azote ou Nitrogène . .	Az ou N	Lanthane	La
Baryum	Ba	Lithium	Li
Bismuth	Bi	Magnésium	Mg
Bore	Bo	Manganèse	Mn
Brôme	Br	Mercure	Hg
Cadmium	Cd	Molybdène	Mo
Cœsium	Cs (*)	Nickel.	Ni
Calcium.	Ca	Niobium	Nb
Carbone.	C	Or.	Au
Cerium	Ce	Osmium	Os
Chlore	Cl	Oxygène	O
Chrôme.	Cr	Palladium	Pd
Cobalt	Co	Pélopium	Pe
Columbium ou Tantale	Cb ou Ta	Phosphore	Ph
Cuivre	Cu	Platine	Pl
Didymium	Di	Plomb	Pb
Donarium	Do	Potassium	K
Erbium	Er	Rubidium	Rb (*)
Etain	Sn	Ruthénium	Ru
Fer	Fe	Rhodium.	Rh
Fluor	Fl	Sélénium.	Se
Glucynium	Gl	Silicium	Si

(*) Le Cœsium et le Rhubidium ont été découverts dernièrement par MM. Bunsen et Kirchhoff au moyen de l'analyse spectroscopique.

Sodium	Na	Titane	Ti
Soufre	S	Tungstène ou Wolfram	Tg ou W
Strontium	Sr	Uranium	U
Thallium	Th	Vanadium	Vd
Tellure	Te	Yttrium	Yt
Terbium	Tr	Zinc	Zn
Thorium	To	Zirconium	Zr

COMBINAISON CHIMIQUE.

§ 8. Quand deux molécules ou atomes de nature différente se réunissent pour former une molécule composée, on dit qu'ils se *combinent*, et ce phénomène est appelé *Combinaison chimique*. Ainsi, nous avons vu que la molécule d'oxyde de mercure est composée d'un atome d'oxygène et deux atomes de mercure; on dit que l'oxygène se combine au mercure pour former de l'oxyde de mercure.

La combinaison est toujours caractérisée par différents phénomènes physiques : dégagement de chaleur et d'électricité et quelquefois émission de lumière. Ces phénomènes ne se manifestent pas si les corps ne font que se mélanger.

En outre, une fois que les deux corps se sont combinés, on ne peut plus les séparer par aucun moyen mécanique, il faut pour cela, faire usage de moyens chimiques; il n'en est pas ainsi lorsque les corps sont simplement mélangés. Par exemple, on aura beau mélanger du fer et du soufre aussi divisés que possible, on pourra toujours séparer le fer en promenant un barreau aimanté sur le mélange; mais si l'on chauffe le mélange au rouge, le fer et le soufre se combineront avec dégagement de chaleur et même émisssion de lumière, et on ne pourra plus, par le barreau aimanté, séparer la moindre parcelle de fer du composé obtenu. Ainsi donc, le mélange le plus parfait ne peut être confondu avec la combinaison chimique.

§ 9. Pour que deux molécules se combinent et restent combinées l'une à l'autre, il faut nécessairement une force qui les tiennent réunies, on a donné à cette force le nom *d'affinité*. L'affinité diffère de la cohésion en ce qu'elle agit entre des molécules de nature différente, tandis que la cohésion n'exerce son action qu'entre des molécules de même nature. L'affinité et la cohésion sont donc deux forces qui se contrarient, au point que la combinaison ne s'exerce pas facilement entre les corps solides, parce que la cohésion est trop puissante et empêche les molécules de se désagréger. Pour opérer la combinaison, il faut donc détruire la cohésion, en amenant les corps à l'état liquide ou gazeux. L'affinité

chimique n'est pas constante, elle varie avec la nature des corps; c'est ainsi que le fer a plus d'affinité pour le soufre que n'en a le mercure. D'un autre côté, elle varie encore pour les mêmes corps, suivant les circonstances dans lesquelles ils sont placés. Ainsi, l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent pas à la température ordinaire, mais si l'on met le feu au mélange des deux gaz, ils se combinent avec détonation. La lumière, l'étincelle électrique peuvent aussi opérer la combinaison de deux corps. Le chlore et l'hydrogène ne se combinent pas dans l'obscurité, mais si l'on expose un mélange des deux gaz aux rayons solaires, aussitôt la combinaison a lieu avec explosion; une étincelle électrique qu'on fait passer dans le mélange peut encore produire le même résultat.

§ 10. Quand deux corps peuvent se combiner par des moyens physiques, tels que la chaleur, la lumière, l'électricité, on dit que les deux corps se combinent *directement* ou *par voie directe*. Mais ces moyens sont quelquefois insuffisants pour opérer la combinaison de deux corps, il faut alors avoir recours à des moyens chimiques, et alors on dit que les deux corps se combinent *indirectement* ou *par voie indirecte*. Ainsi, on aura beau chauffer ou faire passer des étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'hydrogène, jamais on ne pourra opérer la combinaison des deux gaz. Dans ce cas, il faut placer les corps dans un état tout particulier appelé par les chimistes *état naissant*. Les molécules d'un corps sont à l'état naissant au moment où elles sortent de leur combinaison avec un autre corps, à cet instant, les molécules sont isolées, parce que la cohésion n'a pas encore eu le temps d'agir, de les réunir et par suite d'empêcher leur combinaison avec un autre corps.

En général, quand deux molécules se sont combinées par voie directe, on ne peut plus les séparer que par des moyens chimiques, ou bien par un courant électrique comme nous le verrons plus tard. Au contraire, l'affinité entre des molécules combinées par voie indirecte est très-faible, et elles se séparent très-facilement; la chaleur peut détruire ces combinaisons., quelquefois même il suffira d'un frottement, d'un choc.

LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES :

§ 11. Les corps ne se combinent pas dans toutes les proportions possibles, mais suivant des quantités fixes, invariables. Un atome d'oxygène, par exemple, se combinera toujours avec deux atomes de mercure pour former de l'oxyde de mercure; si l'on mettait en présence deux atomes d'oxygène et deux atomes de mercure, la combinaison ne s'opérerait qu'entre un atome d'oxygène et deux atomes de mercure,

le second atome d'oxygène ne prendrait pas part à la combinaison. De même une molécule d'eau contient toujours un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène.

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

§ 12. Deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions, et dans ce cas, les quantités de l'un d'eux, qui peuvent se combiner avec un poids constant de l'autre, seront entr'elles dans des rapports rationnels et commensurables. En d'autres termes : une molécule d'un corps A se combinera avec 1, 2, 3, 4, 5..... molécules d'un autre corps B; ou bien 2 molécules de A se combineront avec 1, 2, 3, 4, 5.... molécules de B; ou enfin, 3 molécules de A pourront se combiner avec 1, 2, 3, 4, 5.... molécules de B et ainsi de suite.

En outre, ces rapports seront toujours simples, ainsi on rencontre ordinairement les rapports 1, 2; 1, 3; 1, 4, etc.

L'azote par exemple, peut se combiner avec l'oxygène en cinq proportions différentes, mais de manière que deux atomes d'azote se combineront à 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'oxygène; c'est-à-dire dans les rapports 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Le chlore, en se combinant avec l'oxygène, peut aussi former 5 composés, dont la composition est telle que 2 atomes de chlore se combinent à 2, 6, 8, 10 et 14 atomes d'oxygène, quantités qui sont entr'elles dans les rapports 1 : 3 : 4 : 5 : 7.

Si nous exprimons ces combinaisons par des quantités pondérables, nous arrivons à des résultats semblables. Si l'on calcule les quantités pondérables d'oxygène qui peuvent se combiner à un poids constant d'azote, 175 je suppose, on trouve 100, 200, 300, 400 et 500. De même les quantités d'oxygène qui se combinent à un poids constant de chlore, 443, 2, sont 100, 300, 400, 500 et 700. Nous croyons inutile de multiplier ces exemples, parce que cette loi se vérifiera d'elle-même au fur et à mesure que nous avancerons dans l'étude des composés chimiques.

L'observation nous conduit donc à conclure que, lorsqu'un corps simple se combine en plusieurs proportions avec un autre corps simple, la combinaison a toujours lieu de manière que la quantité de l'un d'eux étant constante, les quantités de l'autre sont des multiples les unes des autres.

LOI DE GUAY-LUSSAC.

§ 13. Guay-Lussac a observé que, lorsque deux gaz élémentaires se combinent, leurs volumes ont entr'eux des rapports numériques très-

simples ; et le volume du composé qui en résulte, considéré à l'état du gaz ou de vapeur, présente aussi un rapport très-simple avec la somme des volumes des gaz composants. Nous allons donner quelques exemples qui suffiront pour démontrer cette loi :

2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène pour donner 2 volumes de vapeur d'eau.

2 vol. de chlore combinés avec 2 vol. d'hydrogène forment 4 vol. de chlorure d'hydrogène.

2 vol. d'azote se combinent avec 6 vol. d'hydrogène pour donner 4 vol. d'ammoniaque.

Nous verrons par la suite que cette loi est générale pour tous les gaz et les composés gazeux.

THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE DE BERZÉLIUS.

§ 14. Quand on soumet à l'action d'une pile voltaïque un composé chimique formé de plusieurs éléments, la combinaison est détruite et les corps élémentaires se séparent ; les uns se rendent au pôle positif et les autres au pôle négatif. Berzélius suppose que les molécules des corps sont électriques par elles-mêmes ou qu'elles sont entourées d'un atmosphère électrique. Comme les électricités de même nom s'attirent, et que les électricités de noms contraires se repoussent, on en conclut que la molécule qui se rend au pôle positif possède l'électricité négative, et que la molécule qui se rend au pôle négatif possède l'électricité positive.

On a remarqué que, quels que soient les corps avec lesquels ils sont combinés, l'oxygène se rend toujours au pôle positif et le potassium au pôle négatif ; les autres corps iront tantôt au pôle positif et tantôt au pôle négatif suivant le corps avec lequel ils sont entrés en combinaison.

Se bâsant sur cette loi, Berzélius a classé les corps simples en une série où l'oxygène et le potassium occupent les extrémités, les autres corps sont électro-négatifs par rapport à ceux qui suivent et électro-positifs par rapport à ceux qui précèdent ; de sorte, qu'en partageant la série en deux parties égales, on a d'un côté les corps électro-négatifs et de l'autre les corps électro-positifs. Les recherches récentes de MM. Bunsen et Kirchhoff ont montré qu'il existait deux métaux plus électro-positifs que le potassium, ce sont : le rubidium et le cœsium.

SÉRIE ÉLECTRO-CHIMIQUE DE BERZÉLIUS.

CORPS ÉLECTRO-NÉGATIFS.		CORPS ÉLECTRO-POSITIFS.	
Oxygène.	Antimoine.	Palladium.	Zirconium.
Fluor.	Tellure.	Mercure.	Aluminium.
Chlore.	Ilménium.	Argent.	Dydinium.
Brôme.	Tantale.	Cuivre.	Lanthane.
Iode.	Pélopium.	Bismuth.	Yttrium.
Soufre.	Niobium.	Etain.	Terbium.
Sélénium.	Titane.	Plomb.	Erbium.
Azote.	Silicium.	Cadmium.	Glucinium.
Phosphore.	Hydrogène.	Cobalt.	Magnésium.
Arsenic.	Or.	Nickel.	Calcium.
Chrôme.	Osmium.	Fer.	Strontium.
Vanadium.	Iridium.	Zinc.	Baryum.
Molybdène.	Ruthénium.	Manganèse.	Lithium.
Tungstène.	Platine.	Uranium.	Sodium.
Bore.	Rhodium.	Cérium.	Potassium.
Carbone.		Thorium	Rubidium.
			Cœsium.

Ainsi le soufre, par exemple, est électro-positif par rapport à l'iode, au brôme, etc., et électro-négatif par rapport au sélénium, à l'azote, au phosphore, etc.

Les corps électro-négatifs, en se combinant entr'eux, donnent des composés electro-négatifs, La combinaison de deux corps électro-positifs est électro-positive. Enfin, si un corps électro-négatif se combine avec un corps électro-positif, le composé obtenu sera généralement électro-positif; à moins toutefois, que le corps négatif ne soit en trop forte proportion par rapport au corps positif, alors la combinaison pourra être électro-négative.

NOTATION CHIMIQUE.

§ 15. Berzélius a eu le premier l'idée d'exprimer par des symboles le nombre des atomes qui entrent dans les composés chimiques; il a été plus loin, il a voulu exprimer par ses formules la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes. Les chimistes ont généralement adopté les idées de Berzélius.

Nous n'admettons pas cette manière de voir; comme nous l'avons dit

dans notre introduction, nos formules n'expriment que des rapports, des analogies, elles n'indiquent que le nombre d'éléments et le nombre d'atomes de ces éléments qui sont entrés en combinaison et non la forme sous laquelle ils sont engagés dans la combinaison.

Chaque atome d'un corps simple est représenté par la 1[re] lettre du nom latin de ce corps. Sauf quelques corps dont les noms suivent, les noms latins et les noms français ont la même initiale, ce sont :

Le	Potassium,	en latin	Kalium,	initiale	K.
«	Sodium,	»	Natrum,	»	Na.
«	Mercure,	»	Hydrargyrum,	»	Hg.
«	Antimoine,	»	Stibium,	»	Sb.
«	Etain,	»	Stannum,	»	Sn.
«	Or,	»	Aurum,	»	Au.

Lorsque plusieurs corps ont la même initiale, on les distingue l'un de l'autre en faisant suivre leur symbole de la première lettre qui ne leur est pas commune. Exemple :

Cadmium,	symbole	Cd.
Calcium,	»	Ca.
Carbone,	»	C.
Cerium,	»	Ce.
Chlore,	»	Cl.
Chrôme,	»	Cr.
Cobalt,	»	Co.
Cuivre,	»	Cu.

Nous avons donné (§ 7) la liste des corps simples avec leurs symboles.

Lorsqu'un composé est formé de deux ou plusieurs corps simples, on écrit a côté l'un de l'autre les éléments qui le constituent, et si l'un des éléments y entre pour plusieurs atomes, on place à la droite de son symbole, et en forme d'exposant, un chiffre indiquant le nombre d'atomes pour lequel il est entré en combinaison.

Ainsi, la formule de l'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène sera exprimée par $S\ H^2\ O^4$; elle indique que ce composé est formé de 1 atome de soufre, 2 atomes d'hydrogène et 4 atomes d'oxygène.

L'oxyde de carbonyle et de ferrosum est composé de 1 atome de carbone, 4 atomes d'oxygène et 2 atomes de fer, sa formule sera exprimée par $C\ O^4 Fe^2$.

Lorsqu'on veut indiquer plusieurs molécules d'un corps composé, on place à gauche de sa formule, et en forme de coëfficient, un chiffre indiquant le nombre de molécules. Ainsi :

$2\ S\ H^2\ O^4$ désignera 2 molécules d'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène.

4 C O^4 Fe^2 signifiera 4 molécules d'oxyde de carbonyle et de ferrosum.

ÉQUATIONS CHIMIQUES, RADICAUX.

§ 16. Toute réaction chimique peut se traduire par une équation dont le premier membre renferme les corps mis en présence, et le second membre les produits de la réaction. Exemple :

O, K^2	+	2Cl, H	=	2Cl, K	+	OH^2
Oxyde de Potassium.		Chorure d'Hydrogène.		Chlorure de Potassium.		Eau.

Cela veut dire que si l'on met en présence de l'oxyde de potassium et du chlorure d'hydrogène, on obtient du chlorure de potassium et de l'eau.

Cl, Na	+	Az O^3, Ag	=	Cl, Ag	+	Az O^3 Na
Chlorure de Sodium.		Oxyde de Nitryle et d'Argent.		Chlorure d'Argent.		Oxyde de nitryle et de Sodium.

c'est-à-dire que si l'on fait agir du chlorure de sodium sur de l'oxyde de nitryle et d'argent, il en résulte du chlorure d'argent et de l'oxyde de nitryle et de sodium.

§ 17. Les réactions chimiques, dans lesquelles deux corps, par leur décomposition réciproque, produisent deux autres corps, s'appellent *doubles décompositions*. On peut, en effet, les représenter comme des substitutions ou des échanges d'éléments s'effectuant sur chacun des deux corps mis en présence. Ainsi, dans le premier exemple l'oxyde de potassium échange l'élément K^2 pour H^2 et le chlorure d'hydrogène échange H^2 pour l'élément K^2.

Dans la deuxième réaction, le chlorure de sodium échange l'élément Na pour Ag, et l'oxyde de nitryle et d'argent échange Ag pour Na. On pourrait dire aussi que le chlorure de sodium échange l'élément Cl pour les éléments AzO^3 et que l'oxyde de nitryle et d'argent échange les éléments AzO^3 pour Cl.

§ 18. Gerhardt appelle *radicaux* ou *résidus*, les éléments ou les groupes d'éléments qui peuvent ainsi être transportés d'un corps dans un autre par l'effet d'une double décomposition. Ainsi dans les exemples précédents : le radical K^2 s'échange contre le radical H^2; le radical sodium (Na) s'échange pour le radical argent (Ag); le radical AzO^3 s'échange contre le radical chlore (Cl.)

Il ne faut pas se méprendre ici sur le sens du mot radical ; ce mot ne signifie pas les corps avec les propriétés qu'ils possèdent à l'état isolés, mais bien le rapport suivant lequel ils se transportent d'un corps dans un autre. Ainsi : radical chlore, radical oxygène, radical hydrogène, etc. ne désignent pas les gaz chlore, oxygène et hydrogène, mais les propor-

tions suivant lesquels le chlore, l'oxygène et l'hydrogène se déplacent d'un composé pour se substituer dans un autre.

Les radicaux sont simples ou composés. Les radicaux simples sont formés d'un seul corps, tels sont les radicaux chlore (Cl), hydrogène (H). Les radicaux composés sont ceux qui sont formés de plusieurs radicaux simples, tels sont les radicaux sulfuryle (SO^2), nitryle (AzO^2), carbonyle (CO). Pour séparer les radicaux on se sert de la virgule ou de l'accolade. On emploie la virgule pour séparer les radicaux simples, exemples : Cl, H ; Cl, Na ; Io, K. On emploie l'accolade pour séparer les radicaux composés ou pour séparer les éléments d'un corps renfermant plusieurs atomes d'un même radical simple :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.;\quad O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.;\quad O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.;\quad O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag.\end{matrix}\right.$$

DE LA DOUBLE DÉCOMPOSITION.

§ 19. Toutes les réactions chimiques sont dues à des doubles décompositions, c'est-à-dire à des échanges qui s'opèrent entre les éléments ou les groupes d'éléments des corps mis en présence.

Partant de ce principe, il est évident que les corps simples ne pourront pas figurer dans les réactions par leur symbole simple, il faudra doubler leur symbole, ainsi : le gaz chlore s'écrira par les deux radicaux Cl, Cl ; le gaz oxygène par les deux radicaux O, O ; le soufre par les deux radicaux S, S ; etc. Il serait impossible, sans cela, d'exprimer les réactions par des échanges et des substitutions ; c'est ce que nous verrons du reste, par la suite.

On peut d'ailleurs prouver ce fait par l'analogie qui existe sous le rapport des réactions entre certains corps simples et leurs composés. Ainsi : quand on traite certains chlorures par les alcalis, on obtient un chlorure alcalin et un sel oxygéné à base d'alcali. Le chlorure de Brôme Cl, Br donne du chlorure et un bromate. Le chlorure d'iode Cl, Io donne du chlorure et de l'iodate. Le chlore libre Cl, Cl donne du chlorure et du chlorate. On voit donc le chlore libre se comporter de la même manière que le chlorure de brôme et le chlorure d'iode, et on peut en déduire que le gaz chlore libre agit, dans les réactions, comme du chlorure de chlore, et on l'écrira Cl, Cl.

Ce qui existe pour le chlore s'applique à tous les corps simples.

En notant les corps simples d'après les mêmes principes que les corps composés, dit Gerhardt, on définit bien mieux la place occupée par les corps simples dans les séries chimiques, qu'en considérant les mêmes corps simples comme des espèces d'êtres privilégiés (les radicaux de l'ancienne théorie dualistique), comme des suzerains autour desquels

les corps composés viendraient se grouper comme des vassaux.

Ainsi : toute réaction chimique peut s'expliquer par une double décomposition.

§ 20. Il existe certaines réactions qui, au premier abord, paraissent ne pas être le résultat de doubles décompositions ; nous allons examiner les principales.

1° Quand on fait réagir du chlorure d'hydrogène (Cl, H) sur du zinc, on obtient du chlorure de zinc et un dégagement d'hydrogène, on dit alors que le zinc déplace l'hydrogène. On peut expliquer cette réaction au moyen de deux doubles décompositions successives et qui se suivent dans un intervalle tellement court que nous ne pouvons saisir que le résultat final. Ainsi, dans une première double décomposition, une molécule de zinc (Zn, Zn) donnerait avec une molécule de chlorure d'hydrogène, une molecule de chlorure de zinc et une molécule d'hydrure de zinc.

$$\mathrm{Zn, Zn} + \mathrm{Cl, H} = \underset{\text{chlorure de zinc.}}{\mathrm{Cl, Zn}} + \underset{\text{hydrure de zinc.}}{\mathrm{H, Zn}}$$

Mais l'hydrure de zinc, rencontrant une autre molécule de chlorure d'hydrogène, opère avec elle une seconde double décomposition dont le produit est une molécule de chlorure de zinc et une molécule d'hydrogène :

$$\mathrm{H, Zn} + \mathrm{Cl, H} = \mathrm{Cl, Zn} + \mathrm{H, H.}$$

Ainsi donc l'hydrure de zinc n'est qu'un produit intermédiaire, qui ne subsiste qu'un instant ; aussitôt qu'elle est formée, la molécule d'hydrure de zinc est décomposée par une molécule de chlorure d'hydrogène. On pourrait objecter à cette interprétation qu'on ne connaît pas l'hydrure de zinc ; mais on connaît plusieurs hydrures ou combinaisons d'hydrogène avec un métal, par conséquent rien ne nous prouve qu'il n'existe pas aussi un hydrure de zinc.

Pour rendre cette interprétation plus vraisemblable, Gerhardt cite le fait suivant : Le cuivre seul est insoluble dans le chlorure d'hydrogène (à l'abri de l'air), mais un alliage de cuivre et de zinc s'y dissout avec dégagement d'hydrogène en donnant du chlorure de cuivre et du chlorure de zinc.

Une première double décomposition donnera :

$$\underset{\text{alliage de cuivre et zinc.}}{\mathrm{Cu^2, Zn}} + \mathrm{Cl, H} = \underset{\text{hydrure de cuivre.}}{\mathrm{Cu^2, H}} + \underset{\text{chlorure de zinc.}}{\mathrm{Cl, Zn}}$$

L'existence de l'hydrure de cuivre est constatée, on sait en outre qu'il dégage de l'hydrogène au contact du chlorure d'hydogène, la seconde double décomposition devient donc :

$$Cu^2,H + Cl,H = Cl,Cu^2 + H,H$$

chlorure de cuivre. — hydrogène.

Or on ne peut expliquer, par un simple déplacement, la dissolution dans le chlorure d'hydrogène de l'alliage de cuivre et de zinc. Le phénomène suivant vient encore à l'appui de cette interprétation :

Si l'on dégage de l'hydrogène au moyen du zinc et du chlorure d'hydrogène et qu'on y verse un excès d'une dissolution de chlorure de mercuricum, tout dégagement d'hydrogène cesse et il se produit de l'amalgame de zinc. Par une première double décomposition, il se forme encore du chlorure de zinc et de l'hydrure de zinc; ce dernier, rencontrant le chlorure de mercuricum, détermine une seconde double décomposition, dont le résultat est de l'amalgame de zinc et du chlorure d'hydrogène :

$$H,Zn + Cl,Hg = Zn,Hg + Cl,H.$$

chlorure de mercuricum. — amalgame.

Ce phénomène ne peut guère s'expliquer si l'on admet le dégagement d'hydrogène par le déplacement de l'hydrogène par le zinc.

2. — Il arrive souvent que deux corps, par leur réaction, donnent trois produits différents; on explique ce fait en disant qu'un des produits de la double décomposition se dédouble au moment de devenir libre. Ainsi : quand on fait agir du chlorure d'hydrogène sur du suroxyde de manganèse, on obtient : du chlorure de manganèse, du chlore et de l'eau. On écrira cette réaction comme suit :

$$Mn^2O^2 + 4\,Cl,H = \frac{2\,Cl,Mn}{Cl,Cl} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

suroxyde de manganèse. — chlorure de manganèse plus chlore. — Eau

Le suroxyde de manganèse échange son oxygène O^2 pour son équivalent de chlore Cl^4, mais le produit de cet échange se dédouble, au moment de devenir libre, en chlorure de manganèse et chlore; on ramène ainsi le deuxième membre de l'équation à deux termes.

3. — La combinaison directe de deux corps peut aussi être expliquée par une double décomposition, en admettant que la molécule double est la plus petite quantité possible qui puisse entrer dans les réactions chimiques. Ainsi : le chlore et l'hydrogène se combinent pour former du chlorure d'hydrogène ; on écrira :

$$Cl,Cl + H,H = Cl,H + Cl,H.$$

L'oxygène et l'hydrogène se combinent pour former de l'eau :

$$\underset{\text{1 molécule d'oxygène.}}{O,O} + \underset{\text{2 moléc. d'hydrogène.}}{2\ H,H} = \underbrace{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}_{\text{2 molécules d'eau.}}$$

Ainsi donc une double décomposition donne toujours lieu à deux produits qui, tantôt sont les mêmes, comme dans les deux exemples précédents, et tantôt sont différents ; dans ce dernier cas, il arrive quelquefois que les deux produits, au lieu de se séparer, restent combinés pour former un composé. Ainsi, par l'action de l'oxygène sur le sulfure de potassium on obtient de l'oxyde de potassium et de l'oxyde de sulfuryle, mais ces deux produits ne se séparent pas, ils restent combinés l'un à l'autre pour former de l'oxyde double de sulfuryle et de potassium.

$$\underset{\text{2 moléc. sulfure de potassium.}}{2S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{4 moléc. d'oxygène.}}{4\,O,O} = \underbrace{\underset{\text{oxyde de sulfuryle.}}{O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{2 moléc. oxyde de potassium.}}{2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}}_{\text{restent combinés.}} = \underset{\text{2 moléc. oxyde de sulfuryle et de potassium.}}{2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.}$$

4. — Si les combinaisons directes peuvent être expliquées par des doubles décompositions, on pourra appliquer la même interprétation à la décomposition des corps. Ainsi, l'oxyde de mercure est décomposé par la chaleur en oxygène et mercure, on écrira cette réaction par une double décomposition entre deux molécules d'oxyde de mercure :

$$\underbrace{O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right.}_{\text{Oxyde de mercure.}} = \underset{\text{Oxygène.}}{O,O} + \underset{\text{2 moléc. de mercure.}}{2\ Hg,\ Hg}$$

§ **21**. Nous croyons utile de rappeler encore que toutes ces formules chimiques n'indiquent que des rapports : nous ne voulons pas dire par là que, quand deux corps réagissent l'un sur l'autre, ou qu'un composé se dédouble, il s'opère réellement un échange entre les molécules des corps. Lorsqu'une réaction se produit, la chimie ne perçoit que le résultat final, elle est impuissante pour déterminer ce qui se passe en réalité dans l'intérieur de la molécule d'un corps qui se transforme. La double décomposition n'est qu'une manière d'interpréter les rapports dans lesquels se font les réactions, nous admettons cette interprétation plutôt que tout autre parce qu'elle nous paraît plus rationnelle, et parce que la double décomposition est la forme de réaction la plus fréquente en chimie ; c'est elle que nous choisirons donc pour base dans la construction des formules.

De ce que les formules chimiques ne représentent pas pour nous le véritable arrangement des molécules, il s'en suit que les corps pourront

avoir plusieurs formules rationnelles suivant le système de double décomposition qu'ils devront représenter. Ce cas ne se présente guère en chimie minérale, parce qu'en général les corps inorganiques ne renferment qu'un petit nombre d'atomes dans leur molécule et par suite, ne peuvent avoir deux manières de faire la double décomposition. Mais il n'en est pas de même en chimie organique, parce que le nombre d'atomes est plus élevé dans la molécule des substances organiques que dans la molécule des corps inorganiques, et elles peuvent par conséquent donner lieu à un plus grand nombre de doubles décompositions, suivant les corps avec lesquels on les met en présence. Une telle substance organique pourra donc avoir plusieurs formules rationnelles.

L'essence d'amandes amères par exemple, se comporte dans beaucoup de réactions comme de l'hydrure du radical benzoïle (C^7H^5O).

$$H,C^7H^5O.$$

Ainsi, le contact de l'air la convertit en acide benzoïque, le chlore en chlorure de benzoïle :

$$2\,H,C^7H^5O \quad + \quad O,O \quad = \quad \underset{\text{Acide benzoïque.}}{O\left\{\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right.} \quad + \quad \underset{\text{Eau.}}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

$$H,C^7H^5O \quad + \quad Cl,Cl \quad = \quad \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{Cl,C^7H^5O} \quad + \quad Cl,H.$$

L'oxygène et le chlore s'échangent ici contre l'hydrogène.

Mais, dans d'autres cas, la double décomposition, au lieu de s'effectuer sur l'hydrogène, porte sur l'oxygène et alors on doit considérer l'essence d'amandes amères, non plus comme de l'hydrure de benzoïle, mais comme un oxyde du radical C^7H^5.

C'est ce qui arrive lorsqu'on veut expliquer l'action de l'ammoniaque ou de l'aniline, etc., sur ce corps :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{2\,Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} \quad + \quad \underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{3\,O\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right.} \quad = \quad \underset{\text{Hydrobenzamide.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}3\,C^7H^5\\H^3\end{matrix}\right.} \quad + \quad 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\underset{\text{Aniline.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right.} \quad + \quad O\left\{\begin{matrix}C^7H^5\\H\end{matrix}\right. \quad = \quad \underset{\text{Benzoïlanilide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^7H^5\\H\end{matrix}\right.} \quad + \quad O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Plus la composition d'un corps est compliquée, plus évidemment sont nombreux les points d'attaque qu'il peut offrir aux agents chimiques.

Nous voyons encore ici une preuve à l'appui du principe que nous

avons énoncé, que les formules ne peuvent et ne doivent pas représenter la constitution moléculaire des corps, elles ne représentent que des rapports, des analogies, et l'on doit choisir de préférence la formule qui rend sensible le plus de rapports, le plus d'analogies.

UNITÉ DE MOLÉCULE : TYPES DE DOUBLE DÉCOMPOSITION.

§ 22. Après avoir démontré que l'on peut rapporter toutes les réactions chimiques à des doubles décompositions, il nous reste à voir comment on peut donner aux corps une formule rationnelle susceptible de la double décomposition, et à les classer ensuite par groupes d'après la ressemblance qu'ils offrent, tant sous le rapport de leur mode de formation, que sous celui de la manière dont ils font la double décomposition.

Pour atteindre ce but, Gerhardt a fait choix d'une unité de molécule susceptible de la double décomposition et de laquelle il fait dériver les formules de tous les autres corps. Il a pris l'eau pour unité de molécule de préférence à tout autre composé, parce que les éléments de l'eau interviennent dans presque toutes les réactions. Comme nous le verrons plus tard, l'eau est composée de : un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène donnant 2 volumes de vapeur d'eau. En supposant qu'à volumes égaux les gaz renferment le même nombre d'atomes, on en déduit que la molécule de l'eau est formée de 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène ; sa formule sera O,H^2 ou $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

Nous prenons donc pour unité la molécule de l'eau $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ représentant 2 volumes.

On fait dériver les formules des autres corps de la molécule de l'eau par une double décomposition, en échangeant les éléments de l'eau (oxygène ou hydrogène) pour d'autres radicaux simples ou composés. Ainsi, on fait dériver l'oxyde de potassium de l'eau, en remplaçant l'hydrogène par le radical simple K et sa formule sera $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$. Si nous remplaçons l'hydrogène par le radical composé AzO^2 (nitryle), nous obtenons l'oxyde de nitryle $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.$.

N'oublions pas qu'en disant, tel corps dérive du type eau, nous ne voulons pas exprimer la manière dont les éléments sont arrangés dans le corps, cet arrangement ne peut être déterminé par l'expérience, nous ne voulons exprimer par là que des rapports. Pour dériver un corps de la formule type eau, il est évident qu'il faut connaître au moins une

réaction dans laquelle ce corps se transforme, ou dans laquelle il se produit, afin de déterminer quels sont les radicaux qu'il faudra substituer au radical hydrogène et au radical oxygène de l'eau, pour obtenir une formule de ce corps susceptible elle-même de la double décomposition.

§ 23. Après avoir cherché ainsi les formules do tous les corps, il a fallu les diviser en groupes d'après la ressemblance qu'ils offrent dans leur mode de formation et dans la manière dons ils font la double décomposition. On a remarqué que les corps qui se ressemblent le plus sous ce rapport, renferment un radical commun. Partant de là, pour faciliter cette classification, au lieu de prendre l'eau seulement pour formule-type, Gerhardt lui a joint d'autres formules constituant elles-mêmes un type pour chacun de ces groupes. En indiquant comment ces types dérivent eux-mêmes du type fondamental eau, on restera toujours dans le principe que les formules des dérivés do ces différents types dérivent de la molécule de l'eau, mais indirectement.

Gerhardt a trouvé que quatre types suffisent pour obtenir une classification méthodique. Ces quatre *formules-types* sont : l'eau, le chlorure d'hydrogène, l'azoture d'hydrogène et l'hydrogène; en les rapportant à 2 volumes, ils se noteront comme suit :

Eau	$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	
Chlorure d'hydrogène . .	Cl,H	
Azoture d'hydrogène . .	$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	(Ammoniaque).
Hydrogène	H,H	

Voyons comment on a fait dériver les trois derniers de l'unité de molécule fondamentale l'eau.

Le chlorure d'hydrogène dérive de l'eau en remplaçant le radical oxygène par le radical chlore. Or pour remplacer l'oxygène de l'eau par son équivalent de chlore, l'expérience prouve qu'il faut 2 volumes ou atomes de chlore pour 1 volume ou atome d'oxygène; la formule du chlorure d'hydrogène ainsi obtenue sera Cl^2,H^2 ou $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; mais écrit de cette manière le chlorure d'hydrogène représente 4 volumes, pour le ramener au même volume que le type eau (2 volumes), il faudra l'écrire $1/2\ Cl^2,H^2 = Cl,H$.

L'expérience démontre que pour remplacer dans l'eau l'oxygène par son équivalent d'azote, il faut 2 volumes ou atomes d'azote pour 3 vo-

lumes ou atomes d'oxygène ou bien 2/3 de volume d'azote pour 1 volume d'oxygène; la formule de l'ammoniaque résultant de cette substitution sera Az 3/2 H^2 représentant 1 1/2 volume. Pour représenter 2 volumes comme l'eau, on devra l'écrire 3/2 (Az 2/3 H^2) = Az,H^3 ou $Az\left\{\begin{matrix}H\\H.\\H\end{matrix}\right.$

Enfin, pour remplacer l'oxygène de l'eau par son équivalent d'hydrogène l'expérience prouve encore qu'il faut 2 volumes ou atomes d'hydrogène pour 1 volume ou atome d'oxygène, ce qui donne pour le gaz hydrogène la formule H^2,H^2 ou $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ représentant 4 volumes. Pour la ramener à 2 volumes on devra l'écrire 1/2 H^2,H^2 = H,H.

§ 24. On déduit des principes que nous venons d'énoncer un fait que nous avons déjà exposé, c'est que les corps simples doivent être notés comme les corps composés. Il est évident qu'en admettant que la molécule de l'eau (2 volumes) soit représentée par O,H^2, la molécule de soufre, de chlore, etc., devra s'écrire S,S ; Cl,Cl, etc., et ces corps seraient donc du sulfure de soufre, du chlorure de chlore, etc. ; la plus petite quantité des corps qui interviennent dans les réactions est donc 2 atomes.

ÉQUIVALENTS DES RADICAUX.

§ 25. Pour comparer les radicaux entr'eux, Gerhardt les rapporte tous au radical hydrogène. Ils sont dits : *monatomiques, biatomiques, triatomiques......*, suivant qu'ils remplacent, dans l'une des formules-types, 1, 2, 3.... atomes d'hydrogène ; on dit encore qu'un radical est l'équivalent de 1, 2, 3... atomes d'hydrogène. Exemples :

Dans l'oxyde de potassium $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$, le radical potassium K est monatomique, parce qu'il remplace H dans le type eau $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

Dans l'oxyde de sulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$, le radical sulfuryle SO^2 est biatomique, parce qu'il remplace H^2 dans la molécule double de l'eau $O^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.$.

Enfin, dans l'oxyde de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$, le radical phosphoryle PhO est triatomique, car il remplace H^3 dans la molécule triple de l'eau $O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right.$.

§ 26. Lorsqu'un élément peut se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène, le soufre, le chlore, etc., si l'on considère cet élément comme radical, il arrivera que le même symbole pourra avoir plusieurs équivalents en hydrogène.

Ainsi, il existe deux oxydes de cuivre susceptibles de la double décomposition :

L'oxyde de cupricum . $O\begin{cases}Cu.\\Cu.\end{cases}$

L'oxyde de cuprosum . $O\begin{cases}Cu^2.\\Cu^2.\end{cases}$

Pour transformer ces deux composés en eau, il faut remplacer, dans le premier Cu par H, et dans le second Cu^2 par H. Il y a donc deux quantités de cuivre différentes capable de remplacer la même quantité d'hydrogène dans le type eau.

Le fer peut former avec le chlore deux composés :

Le chlorure de ferrosum . . Cl,Fe.

Le chlorure de ferricum . . Cl^3,Fe^2.

Pour transformer ces deux composés en chlorure d'hydrogène, il faut remplacer, dans le premier Fe par H, et dans le second Fe^2 par H^3; de là encore 2 quantités différentes de fer pour remplacer une même quantité d'hydrogène, car le radical ferrosum Fe est l'équivalent de H, et le radical ferricum Fe est l'équivalent de 3/2 H.

§ 27. On appelle *radicaux homologues* ou *semblables,* les radicaux renfermant les mêmes éléments et qui ne diffèrent entr'eux que par la quantité de ces éléments. Tels sont les radicaux SO, SO^2, S^2O et S^2O^4.

Ces radicaux étant substitués à l'hydrogène dans les différents types, donnent des *composés homologues* qui ont beaucoup d'analogies sous le rapport de leurs caractères chimiques.

DES DÉRIVÉS DES DIFFÉRENTS TYPES.

§ 28. Nous allons maintenant examiner comment on peut faire dériver des quatre types que nous avons choisis, les formules de tous les autres corps.

DÉRIVÉS DU TYPE EAU.

§ 29. On fait dériver du type eau quatre genres de composés que l'on a appelés *Oxydes, Sulfures, Séléniures* et *Tellurures.*

A. OXYDES.

§ 30. Les oxydes dérivent du type eau, par la substitution d'un autre

radical au radical hydrogène. On a divisé les oxydes en quatre classes d'après la nature du radical substitué à l'hydrogène :

1° Les oxydes positifs ou bases.

2° Les oxydes négatifs ou acides.

3° Les oxydes intermédiaires ou sels oxygénés.

4° Les oxydes indifférents ou suroxydes.

I. — OXYDES POSITIFS.

§ 31. Les *oxydes positifs* sont ceux où le radical hydrogène de l'eau est remplacé par un radical électro-positif; les chimistes les appellent aussi *bases*.

La substitution peut porter sur tout l'hydrogène du type ou bien seulement sur une partie de l'hydrogène ; de là leur subdivision en :

Dérivés primaires ou *bases hydratées*.

Dérivés secondaires ou *bases anhydres*.

Les dérivés primaires sont ceux où une partie seulement de l'hydrogène du type eau est remplacée par un radical positif.

Les dérivés sont dits secondaires lorsque tout l'hydrogène est remplacé par un radical positif. Enfin les oxydes peuvent dériver de 1, 2, 3.... molécules d'eau ; ils sont dits *monatomiques*, *biatomiques*, *triatomiques*, suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'eau ; ou bien suivant que le radical substitué à l'hydrogène est l'équivalent de 1, 2, 3... atomes d'hydrogène, exemples :

a. — *Oxydes positifs* ou *bases monatomiques :*

Oxyde de potassium et d'hydrogène $O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ (dérivé primaire).

Oxyde de potassium . . . . . $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$ (dérivé secondaire).

b. — *Oxydes biatomiques :*

Oxyde de platinicum et d'hydrogène. $O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$ (dérivé primaire).

Oxyde de platinicum . . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.$ (dérivé secondaire).

c. — *Oxydes triatoniques :*

Oxyde de ferricum et d'hydrogène . $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$ (dérivé primaire).

Oxyde de ferricum . . . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right.$ (dérivé secondaire).

Dans le premier, le radical potassium K est l'équivalent de H ; dans le second, le radical platinicum Pl est l'équivalent de H^2; dans le troisième, le radical ferricum Fe^2 est l'équivalent de H^3.

II. — OXYDES NÉGATIFS.

§ 32. Les chimistes les appellent aussi *acides*.

Les *Oxydes négatifs* dérivent du type eau, par la substitution d'un radical négatif au radical hydrogène; suivant que la substitution porte sur une partie seulement de l'hydrogène du type ou sur la totalité de l'hydrogène, on les appelle :

Dérivés primaires ou *Acides hydratés*.

Dérivés secondaires ou *Anhydrides*.

1°. Les dérivés primaires ou acides hydratés possèdent la propriété de faire la double décomposition avec les oxydes positifs ou bases, en échangeant l'hydrogène disponible qu'ils renferment pour le radical positif des bases. Le produit de cette double décomposition est un *oxyde intermédiaire* ou *sel oxygéné*. L'hydrogène de ces dérivés, qui est ainsi susceptible d'être remplacé par son équivalent de radical positif, est appelé *hydrogène basique*.

La *basicité* d'un acide, c'est le nombre d'atomes d'hydrogène basique que renferme sa molécule, et suivant que ce nombre d'atomes sera 1, 2, 3, l'acide sera dit : *monobasique, bibasique*, ou *tribasique*.

Les oxydes négatifs seront aussi *monatomiques*, *biatomiques* ou *triatomiques*, suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3, molécules d'eau.

§ 33. Voici sur quoi est fondée cette basicité des acides. Nous venons de voir que les acides hydratés pouvaient échanger leur hydrogène basique pour leur équivalent de radical de base, et former ainsi des composés appelés oxydes intermédiaires ou sels oxygénés. Lorsqu'on considère sous le même volume certains sels oxygénés volatils, on remarque que les uns renferment deux fois ou trois fois autant de radical de base que d'autres. Comme la chimie minérale ne contient pas de sels volatils, nous nous voyons obligé de chercher des exemples dans la chimie organique. Ainsi, il existe un radical de base organique C^2H^5 appelé *Ethyle*, pouvant se substituer à l'hydrogène basique des acides. Si l'on considère sous le même volume les deux sels formés par les deux acides : oxyde de nitryle et d'hydrogène, oxyde de sulfuryle et d'hydrogène et le radical Ethyle, on trouve que

L'oxyde de nitryle et d'éthyle renferme $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right.$

L'oxyde de sulfuryle et d'éthyle renferme $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$.

Ainsi à volumes égaux, l'oxyde de nitryle et d'éthyle renferme une fois le radical éthyle, tandis que l'oxyde de sulfuryle et d'éthyle le contient deux fois; ou bien en d'autres termes, le premier dérive de 1 mo-

lécule d'eau $(O\begin{cases}H\\H\end{cases})$ et le second de deux molécules d'eau $(O^2\begin{cases}H^2\\H^2\end{cases})$.

Ou bien encore, si l'on cherche quelles sont les plus petites quantités possibles de radical nitryle et de radical sulfuryle qui interviennent dans les doubles décompositions, on trouve que ce sont les radicaux AzO^2 équivalent de H et SO^2 équivalent de H^2, et il en résulte que l'on doit considérer la molécule de l'oxyde de nitryle comme monatomique et la molécule de l'oxydo de sulfuryle comme biatomique, et qu'on devra les écrire :

Oxyde de nitryle et d'hydrogène. . . $O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases}$ dérivant de $O\begin{cases}H\\H\end{cases}$.

Oxyde de snlfuryle et d'hydrogène . . $O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$ dérivant de $O^2\begin{cases}H^2\\H^2\end{cases}$.

Il existe encore une autre preuve de l'existence des acides polybasiques, c'est que l'oxyde de nitryle ne peut donner qu'un seul genre de sel, tandis que l'oxyde de sulfuryle peut en donner deux, un sel neutre et un sel acide; l'oxyde de phosphoryle qui est triatomique peut en donner trois ; nous aurons l'occasion de revenir plus tard sur ce sujet lorsque nous étudierons les sels engendrés par les différents acides.

Voici quelques exemples d'acides :

a. — *Acides monobasiques :*

Oxyde de chloryle et d'hydrogène . . . . . $O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases}$.

Oxyde de nitryle et d'hydrogène . . . . . $O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases}$.

b. — *Acides bibasiques* :

Oxyde de sulfuryle et d'hydrogène . . . . $O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$.

Oxyde do carbonyle et d'hydrogène . . . . $O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases}$.

c. — *Acides tribasiques :*

Oxyde de phosphoryle et d'hydrogène . . . $O^3\begin{cases}PhO\\H^3\end{cases}$.

§ 34. 2°. Les *dérivés secondaires* ou *anhydrides* sont formés par la substitution d'un radical négatif à tout l'hydrogène. Les anhydrides peuvent fixer de l'eau pour former des acides hydratés ou dérivés primaires ; on les distingue en anhydrides *monobasiques, bibasiques, tribasiques...*, suivant qu'ils produisent, en fixant de l'eau, nn acide monobasique, bibasique et tribasique. Exemples :

a. — *Anhydrides monobasiques :*

Oxyde de nitryle . . . . $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.$.

Oxyde de chloryle. . . . $O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\ClO^3\end{matrix}\right.$.

b. — *Anhydrides bibasiques :*

Oxyde de sulfuryle . . . $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$.

Oxyde de carbonyle . . . $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$.

c. — *Anhydrides tribasiques :*

Oxyde de phosphoryle . . $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$.

En fixant de l'eau, ces anhydrides peuvent former les acides hydratés correspondants :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. .$$

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. .$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. .$$

III. — OXYDES INTERMÉDIAIRES.

§ 35. Les *oxydes intermédiaires* ou *sels oxygénés* dérivent du type eau, en substituant à l'hydrogène, à la fois un radical d'acide et un radical de base. Exemples :

Oxyde de nitryle et de potassium . . $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$.

Oxyde de sulfuryle et de calcium . . $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ca^2\end{matrix}\right.$.

Oxyde de phosphoryle et de sodium . $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^3\end{matrix}\right.$.

A la seule inspection de ces formules, nous remarquons que les sels oxygénés sont formés aussi par la substitution d'un radical de base à l'hydrogène basique des acides hydratés.

Nous ne nous étendrons pas d'avantage sur ces composés, devant y revenir plus tard.

IV. — OXYDES INDIFFÉRENTS.

§ 36. Les *oxydes indifférents* ou *suroxydes* dérivent de l'eau en remplaçant l'hydrogène à la fois par deux radicaux différents; ils sont tous monatomiques :

Suroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée . . $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

Suroxyde de baryum . . . $O\left\{\begin{matrix}BaO\\Ba\end{matrix}\right.$

Suroxyde de manganèse. . $O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right.$

B. SULFURES.

§ 37. Les *sulfures* dérivent du type eau en substituant au radical oxygène le radical soufre et au radical hydrogène un autre radical simple ou composé. L'expérience prouve que pour remplacer l'oxygène par son équivalent de soufre il faut 1 atome de soufre pour 1 atome d'oxygène.

Les sulfures peuvent se subdiviser comme les oxydes en quatre catégories :

I. — *Les sulfures positifs* ou *sulfo-bases.*

II. — *Les sulfures négatifs* ou *sulfe acides.*

III. — *Les sulfures intermédiaires* ou *sels sulfurés.*

IV. — *Les sulfures indifférents* ou *sursulfures.*

I. — SULFURES POSITIFS.

§ 37. Les *sulfures positifs* ou *sulfo-bases* dérivent du type eau par la substitution du radical soufre au radical oxygène, et d'un radical positif à l'hydrogène. Ils correspondent aux oxydes positifs; suivant que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène, on obtient :

Les *dérivés primaires* ou *sulfhydrates.*

Les *dérivés secondaires* ou *sulfures métalliques.*

Ils sont : *monatomiques*, *biatomiques*, *triatomiques*, suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'eau. Exemples :

a. — *Sulfures monatomiques.*

Sulfure de Potassium.

Dérivé primaire . . . . . $S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$

Dérivé secondaire . . . . $S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$

b. — *Sulfures biatomiques* :

Sulfure de Platinicum.

Dérivé primaire . . . $S^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$

Dérivé secondaire . . $S^2\begin{cases}Pl\\Pl.\end{cases}$

b. — *Sulfure triatomique :*

Sulfure d'Antimoine.

Dérivé primaire . . . . $S^3\begin{cases}Sb\\H^3.\end{cases}$

Dérivé secondaire . . . $S^3\begin{cases}Sb\\Sb.\end{cases}$

II. — SULFURES NÉGATIFS.

§ 38. Ces composés dérivent du type eau, par la substitution du radical soufre au radical oxygène, et d'un radical négatif à l'hydrogène; ils sont *primaires* ou *secondaires,* suivant que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène. Ils sont aussi *monatomiques*, *biatomiques* ou *triatomiques* suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau.

Ils se comportent comme les oxydes négatifs, et tout ce que nous avons dit concernant ces derniers, s'applique aussi aux sulfures négatifs.

III. — SULFURES INTERMÉDIAIRES.

§ 39. Les *sulfures intermédiaires* ou *sels sulfurés* dérivent de l'eau par la substitution du radical soufre à l'oxygène, et en remplaçant l'hydrogène à la fois par un radical de sulfure positif et un radical do sulfure négatif. Ils sont analogues aux oxydes intermédiaires. Exemple :

Sulfuro d'arsénicum et de potassium . . . . $S^3\begin{cases}As\\K^3.\end{cases}$

Ils sont peu nombreux.

IV. — SULFURES INDIFFÉRENTS.

§ 40. Les *sulfures indifférents* ou *sursulfures* dérivent du type eau, en remplaçant l'oxygène par du soufre et l'hydrogène par deux radicaux différents à la fois. Ils correspondent aux oxydes indifferents.

C. SÉLÉNIURES.

§ 41. Les *séléniures* dérivent du type eau par la substitution du radical *Sélénium* (Se) à l'oxygène et d'autres radicaux à l'hydrogène; selon que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène du type, on obtient les *dérivés primaires* ou les *dérivés secondaires.*

Ils se subdivisent comme les oxydes et les sulfures, en *séléniures positifs, séléniures négatifs* et *séléniures intermédiaires.*

D. TELLURURES.

§ 42. Les *tellurures* dérivent du type eau en substituant le radical *Tellure* (Te) à l'oxygène et d'autres radicaux à l'hydrogène. Ils se subdivisent encore en *tellurures positifs, tellurures négatifs* et *tellurures intermédiaires.*

DÉRIVÉS DU TYPE CHLORURE D'HYDROGÈNE.

§ 43. On fait dériver du chlorure d'hydrogène (Cl,H) des composés appelés *chlorures, brômures, iodures, fluorures* et *cyanures.*

A. CHLORURES.

§ 44. Les *chlorures* dérivent du type chlorure d'hydrogène, par la substitution d'autres radicaux au radical hydrogène. On les subdivise en :

I. — *Chlorures positifs.*

II. — *Chlorures négatifs.*

I. — CHLORURES POSITIFS.

§ 45. Les *chlorures positifs* dérivent du type chlorure d'hydrogène par la substitution d'un radical positif au radical hydrogène. Ces chlorures correspondent aux oxydes positifs et ils sont *monatomiques, biatomiques* ou *triatomiques*, suivant que les bases, qui y correspondent, sont elles-mêmes *monatomiques, biatomiques* et *triatomiques.* Exemples :

a. — *Chlorures monatomiques.*

Chlorure de potassium . . . Cl,K.

Chlorure de sodium . . . . Cl,Na.

Chlorure d'argent . . . . . Cl,Ag.

b. — *Chlorures biatomiques :*

Chlorure de platinicum . . . Cl^2,Pl.

c. — *Chlorures triatomiques :*

Chlorure de ferricum . . . . Cl^3,Fe^2.

Chlorure d'antimoine . . . . Cl^3,Sb.

Chlorure d'auricum. . . . . Cl^3,Au.

Les chlorures biatomiques et triatomiques se combinent quelquefois avec les chlorures monatomiques pour former des *chlorures multiples.* Exemples :

Chlorure de potassium et de platinicum. . . $Cl^3\left\{\begin{matrix}K\\Pl\end{matrix}\right.$

Chlorure d'auricum et de sodium . . . . . $Cl^4\left\{\begin{matrix}Au\\Na\end{matrix}\right.$

Considérés à l'état de vapeur et sous le même volume, les chlorures biatomiques et triatomiques renferment deux fois et trois fois autant de chlore que les chlorures monatomiques.

II. — CHLORURES NÉGATIFS.

§ 46. — Les *chlorures négatifs* dérivent du type chlorure d'hydrogène, par la substitution d'un radical négatif à l'hydrogène.

Ils correspondent aux oxydes négatifs, de manière que chaque oxyde négatif a son chlorure négatif correspondant ; c'est ainsi que les chlorures négatifs se décomposent en présence de l'eau en chlorure d'hydrogène et en acide oxygéné.

Les chlorures d'acides sont *monatomiques, biatomiques* et *triatomiques* suivant qu'ils correspondent à un acide monobasique, bibasique ou tribasique. Exemples :

a. — *Chlorures monatomiques :*

Chlorure de cyanogène . . . . Cl,Cy.

b. — *Chlorures biatomiques :*

Chlorure de sulfuryle . . . . . Cl^2,SO^2.

c. — *Chlorures triatomiques :*

Chlorure de phosphoricum . . . $Cl^3.Ph$.

Chlorure de bore . . . . Cl^3,Bo.

Chlorure de chlorophosphoryle . . $Cl^3,PhCl^2$.

B. BROMURES.

§ 47. Les *brômures* dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par le radical *brôme* (Br) et le radical hydrogène par d'autres radicaux. Suivant que le radical substitué à l'hydrogène est positif ou négatif, on obtient les *brômures positifs* ou les *brômures négatifs.*

Les brômures correspondent aux chlorures, à chaque chlorure correspond un brômure.

C. IODURES.

§ 48. Les *iodures* dérivent du type chlorure d'hydrogène en substituant le radical *iode* (Io) au radical chlore et d'autres radicaux à l'hydrogène, on connaît des iodures positifs et des iodures négatifs correspondants aux chlorures et aux brômures positifs et négatifs, ils suffit de remplacer le chlore et le brôme par de l'iode, leur composition est la même.

D. FLUORURES.

§ 49. Les *fluorures* dérivent du type chlorure d'hydrogène en remplaçant le radical chlore par le radical *fluor* (Fl) et l'hydrogène par d'autres radicaux positifs ou négatifs.

Les fluorures sont analogues aux chlorures, brômures et iodures.

E. CYANURES.

§ 50. Les *cyanures* dérivent du type chlorure d'hydrogène, par la substitution du radical *cyanogène* (Cy) au radical chlore et d'autres radicaux à l'hydrogène.

Suivant que le radical substitué à l'hydrogène est positif ou négatif, on obtient les cyanures positifs ou les cyanures négatifs.

Ils ont la même composition que les chlorures, brômures et iodures correspondants et pourront être *monatomiques, biatomiques* ou *triatomiques*. Exemples :

Cyanure de potassium . . . . . Cy,K.

Cyanure de ferricum . . . . . . Cy^3,Fe^2.

Les cyanures biatomiques et triatomiques peuvent se combiner aux cyanures monatomiques pour donner des *cyanures multiples*. Exemples :

Cyanure de potassium et de ferricum . . . $Cy^6\left\{\begin{matrix}K^3\\Fe^2\end{matrix}\right.$.

Cyanure de potassium et de ferrosum . . . $Cy^3\left\{\begin{matrix}K^2\\Fe\end{matrix}\right.$.

DÉRIVÉS DU TYPE AMMONIAQUE.

§ 51. On fait dériver du type ammoniaque des composés nommés : *azotures, phosphures, arséniures* et *antimoniures*.

A. AZOTURES.

§ 52. Les *azotures* dérivent du type ammoniaque, en remplaçant l'hydrogène par d'autres radicaux. Suivant que le radical substitué à l'hydrogène sera positif ou négatif, on obtiendra des *azotures positifs* ou des *azotures négatifs*.

En chimie minérale, on ne connaît que des azotures positifs et encore sont-ils peu nombreux. Ils sont *primaires, secondaires* ou *tertiaires*, suivant que la substitution porte sur 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène. Exemples :

Azoture de potassium et d'hydrogène . . . $Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Azoture de potassium . . . . $Az\left\{\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right.$

Azoture de cuprosum . . . . $Az\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right.$

Azoture de mercuricum . . . . $Az\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg.\\Hg\end{matrix}\right.$

B. PHOSPHURES.

§ 53. Les *phosphures* dérivent du type ammoniaque par la substitution du radical *phosphore* au radical azote et d'autres radicaux à l'hydrogène.

Suivant que le radical substitué à l'hydrogène sera positif ou négatif, on obtiendra les *phosphures positifs* ou les *phosphures négatifs*. On ne connaît guère que des phosphures positifs.

C. ARSÉNIURES.

§ 54. Les *arséniures* dérivent du type ammoniaque en remplaçant le radical azote par le radical *arsenic* (As) et l'hydrogène par d'autres radicaux.

Ils correspondent aux phosphures.

D. ANTIMONIURES.

§ 55. Les *antimoniures* dérivent du type ammoniaque par la substitution du radical *antimoine* (Sb) au radical azote et d'autres radicaux à l'hydrogène.

Ils ont la même composition que les phosphures et les arséniures.

DÉRIVÉS DU TYPE HYDROGÈNE.

§ 56. On fait dériver du type hydrogène des composés appelés *métaux*.

Les métaux dérivent du type hydrogène par la substitution d'un autre radical à l'hydrogène, ils sont *primaires* ou *secondaires* suivant que cette substitution porte sur 1 ou 2 atomes d'hydrogène du type.

On les divise en *métaux positifs* et *métaux négatifs*, selon que le radical substitué à l'hydrogène est positif ou négatif.

I. — MÉTAUX POSITIFS.

§ 57. Les *métaux positifs* dérivent du type hydrogène par la substi-

tution d'un radical positif à l'hydrogène, et suivant que cette substitution porte sur 1 ou 2 atomes d'hydrogène, on les a divisés en :

Dérivés primaires ou *hydrures de bases.*

Dérivés secondaires ou *métaux proprement dits.*

Les métaux positifs sont *monatomiques, biatomiques, triatomiques....* suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3... molécules d'hydrogène, ou bien que les bases correspondantes dérivent de 1, 2 ou 3... molécules d'eau Exemples :

Hydrure de cuprosum (dérivé primaire)	H,Cu^2	dérivant de	H,H.
Cuivre (cuprosum) (dérivé secondaire)	Cu^2,Cu^2	» »	H,H.
Cuivro (cupricum) (dérivé secondaire)	$Cu.Cu$	» »	H,H.
Hydrure d'antimoine (dérivé primaire)	H^3,Sb	» »	H^3,H^3.
Antimoine (dérivé secondaire)	Sb,Sb	» »	H^3,H^3.
Aluminium (dérivé secondaire)	Al^2,Al^2	» »	H^3,H^3.
Potassium (dérivé secondaire)	K,K	» »	H,H etc.

II. — MÉTAUX NÉGATIFS.

§ 58. Les *métaux négatifs* dérivent du type hydrogène par la substitution d'un radical négatif à l'hydrogène ; suivant que cette substitution porte sur 1 ou 2 atomes de l'hydrogène du type, on obtiendra :

Les *dérivés primaires* ou *hydrures d'acides* (peu nombreux).

Les *dérivés secondaires* ou *métaux négatifs proprement dits.*

Ils sont *monatomiques, biatomiques* ou *triatomiques*, suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau ou bien que les acides correspondants sont monobasiques, bibasiques ou tribasiques. Exemples :

Hydrure de phosphoricum	(dérivé primaire)	H^3,Ph	dérivant de	H^3,H^3
Phosphore (phosphoricum)	(dérivé secondaire)	Ph,Ph	» »	H^3,H^3
Arsénic (arsénicum)	(dérivé secondaire)	As,As	» »	$H^3{}'H^3$
Soufre	(dérivé secondaire)	S,S	» »	H^2,H^2
Chlore	(dérivé secondaire)	Cl,Cl	» »	H,H
Oxygène	(dérivé secondaire)	O,O	» »	H^2,H^2

etc.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

§ 59. Pour l'étude raisonnée de la science, il est de toute nécessité de donner aux composés des noms qui rappellent leur mode de formation par double décomposition ; c'est là le but de la nomenclature chimique. D'après les principes que nous avons adoptés, la nomenclature de tous les composés reposent sur celle des radicaux, c'est donc par là que nous commencerons.

I. — NOMENCLATURE DES RADICAUX SIMPLES.

§ 60. Nous laissons aux radicaux simples le nom des corps simples, ainsi l'on dira : radical soufre, radical hydrogène, radical chlore, etc.

Cependant, nous avons vu (§ 26) qu'un même radical simple pouvait avoir plusieurs équivalents en hydrogène, et pour les distinguer il faut nécessairement leur donner des dénominations différentes. On donnera la terminaison *icum* à celui qui possède l'équivalent le plus fort en hydrogène, et la terminaison *osum* à celui dont l'équivalent en hydrogène est moindre. Exemples :

Le radical mercure Hg peut avoir 2 équivalents en hydrogène ; dans certains composés il est l'équivalent de H et dans d'autres il est l'équivalent de 1/2 H. Pour les distinguer, le premier se nommera *mercuricum* et le second *mercurosum*.

Le radical fer Fe a pour équivalent tantôt 3/2 H, et tantôt H ; lo premier dont l'équivalent est 3/2 H sera appelé *ferricum,* et le deuxième équivalent de H *ferrosum.*

De même pour le radical cuivre Cu, on dira :

Cuprosum, Cu équivalent de 1/2 H.

Cupricum, Cu équivalent de H.

II. — NOMENCLATURE DES RADICAUX COMPOSÉS.

§ 61. En chimie minérale, les radicaux ne sont pas composés de plus de deux radicaux simples. Le nom du radical composé sera formé par le nom du radical simple le plus électro-positif, que l'on terminera en *yle.* On le fera précéder des particules *oxy, sulfo, chloro,* etc., suivant que l'autre radical sera l'oxygène, le soufre, le chlore, etc. Cependant, lorsque le radical le plus électro-négatif est l'oxygène on supprime la particule *oxy.* Exemples :

Le nom du radical SO^2 sera formé par le soufre qui est plus électro-positif que l'oxygène, et on dira : *Sulfuryle.*

Dans le radical CO, c'est le carbone qui donne son nom, et on l'appelera *Carbonyle.*

Le radical CS sera appelé *sulfocarbonyle.* Ainsi de suite.

Souvent deux radicaux simples peuvent former plusieurs radicaux composés en s'unissant en différentes proportions. Dans ce cas, on fait précéder le nom du radical des particules *sesqui, bi, tri..,* etc., pour indiquer que le radical renferme 1 1/2, 2 et 3 fois autant do radical simple positif que le radical qui a servi de base.

Exemples : Le soufre et l'oxygène peuvent former 3 radicaux composés différents : SO^2, SO et S^2O. On appelera le premier SO^2 *sulfuryle;* le

second SO *bisulfuryle* parce qu'il renferme deux fois autant de soufre que le premier ; le troisième S^2O qui en renferme quatre fois autant sera nommé *tétrasulfuryle*.

Le chlore et l'oxygène peuvent former 3 radicaux composés ClO^3, ClO^2 et ClO.

Le premier s'appellera *Chloryle ;* le second renfermant 1 1/2 fois autant de chlore sera nommé *sesquichloryle ;* le troisième qui en renferme trois fois autant sera appelé *trichloryle*.

§ 62. Nous donnons ci-contre un tableau représentant tous les radicaux simples et composés avec leur symbole et leur équivalent en hydrogène :

TABLEAU DES RADICAUX.

NOMS.	Formules.	Equivalents en hydrogène.
RADICAUX SIMPLES.		
1° Radicaux monatomiques.		
Chlore	Cl	H
Brôme	Br	»
Iode	Io	»
Fluor	Fl	»
Cyanogène	CAz	»
Chromosum	Cr	»
Vanadiosum	Vd	»
Molybdosum	Mo	»
Tungstosum	Tg	»
Titane	Ti	»
Tantale	Ta	»
Pélopium	Pe	»
Ilménium	Il	»
Niobium	Ni	»
Aurosum	Au	»
Osmiosum	Os	»
Iridiosum	Ir	»
Ruthéniosum	Ru	»
Rhodiosum	Rh	»
Palladiosum	Pd	»
Platinosum	Pl	»
Etain	Sn	»
Bismuth	Bi	»
Plomb	Pb	»
Zinc	Zn	»
Cadmium	Cd	»
Manganosum	Mn	»
Ferrosum	Fe	»
Cobaltosum	Co	»
Nickelosum	Ni	»
Uraniosum	Ur	H
Ceriosum	Ce	»
Mercurosum	Hg^2	»
Mercuricum	Hg	»
Cuprosum	Cu^2	»
Cupricum	Cu	»
Argentosum	Ag^2	»
Argenticum	Ag	»
Magnésium	Mg	»
Calcium	Ca	»
Strontium	Sr	»
Rubidium	Rb	»
Cœsium	Cœ	»
Lithium	Li	»
Ammonium	AzH^4	»
Sodium	Na	»
Potassium	K	»
Hydrogène	H	»
2° Radicaux biatomiques.		
Oxygène	O	H^2
Soufre	S	»
Sélénium	Se	»
Tellure	Te	»
Carbone	C	»
Vanadicum	Vd	»
Molybdicum	Mo	»
Tungsticum	Tg	»
Osmicum	Os	»
Iridicum	Ir	»
Palladicum	Pd	»
Platinicum	Pl	»

NOMS.	Formules.	Équivalents en hydrogène.
3° Radicaux triatomiques.		
Bore	Bo	H^3
Silicium	Si	»
Azote	Az	»
Phosphoricum	Ph	»
Phosphorosum	Ph^3	»
Arsénicum	As	»
Antimonicum	Sb	»
Chrômicum	Cr^2	»
Auricum	Au	»
Manganicum	Mn^2	»
Ferricum	Fe^2	»
Cobalticum	Co^2	»
Nickelicum	Ni^2	»
Uranicum	Ur^2	»
Cericum	Ce^2	»
Aluminicum	Al^2	»
Glucinicum	Gl^2	»
Zirconicum	Zr^2	»
Thoricum	Th^2	»
Yttricum	Yt^2	»
Erbicum	Er^2	»
Terbicum	Te^2	»
Lanthanicum	La^2	»
Didynicum	Di^2	»
RADICAUX COMPOSÉS.		
1° Radicaux monatomiques.		
Nitryle	AzO^2	H
Binitryle	AzO	»
Chloryle	ClO^3	»
Sesquichloryle	ClO^2	»
Trichloryle	ClO	»
Sesquibrômyle	BrO^2	»
Iodyle	IoO^3	»
Sesquiodyle	IoO^2	»
2° Radicaux biatomiques.		
Bisulfuryle	SO	H^2
Sulfuryle	SO^2	»
Tétrasulfuryle	S^2O	»
Dithionyle	S^2O^4	»
Trithionyle	S^3O^4	»
Tétrathionyle	S^4O^4	»
Pentathionyle	S^5O^4	»

NOMS.	Formules.	Équivalents en hydrogène.
Bisélenyle	SeO	H^2
Sélényle	SeO^2	»
Bitelluryle	TeO	»
Telluryle	TeO^2	»
Carbonyle	CO	»
Sesquichrômyle	Cr^2O^2	»
Chrômyle	Cr^4O^6	»
Sesquivanadyle	Vd^2O^2	»
Sesquimolybdyle	Mo^2O^2	»
Sesquitungstyle	Tg^2O^2	»
Sesquimanganyle	Mn^2O^2	»
Manganyle	Mn^4O^6	»
Sesquiferryle	Fe^2O^2	»
Stannyle	Sn^2O	»
Titanyle	Ti^2O	»
Plombyle	Pb^2O	»
Tantalyle	Ta^2O	»
Sulfocarbonyle	CS	»
Sulfosesquichrômyle	Cr^2S^2	»
Sulfosesquivanadyle	Vd^2S^2	»
Sulfosesquimolybdyle	Mo^2S^2	»
Sulfosesquitungstyle	Tg^2S^2	»
Sulfosesquiferryle	Fe^2S^2	»
Sulfostannyle	Sn^2S	»
Sulfotitanyle	Ti^2S	»
Sulfoplombyle	Pb^2S	»
Sulfotantalyle	Ta^2S	»
Chlorosesquichrômyle	$CrCl$	»
Chlorosesquimolybdyle	$MoCl$	»
Chlorosesquitungstyle	$TgCl$	»
Chlorostannyle	Sn^2Cl^2	»
Chlorotitanyle	Ti^2Cl^2	»
Chlorotantalyle	Ta^2Cl^2	»
3° Radicaux triatomiques.		
Phosphoryle	PhO	H^3
Arsényle	AsO	»
Antimonyle	SbO	»
Sulfophosphoryle	PhS	»
Sulfarsényle	AsS	»
Sulfantimonyle	SbS	»
Chlorophosphoryle	$PhCl^2$	»
Chlorarsenyle	$AsCl^2$	»
Chlorantimonyle	$SbCl^2$	»

NOMENCLATURE DES DÉRIVÉS DU TYPE EAU.

§ 63. On donne à ces composés le nom d'*Oxydes*, de *Sulfures*, de *Séléniures* ou de *Tellurures*.

On dira *Oxydes* si la substitution ne porte que sur l'hydrogène du type; on dira *Sulfures*, *Séléniures* ou *Tellurures*, si l'oxygène du type a été remplacé par du soufre, du sélénium ou du tellure.

On fait suivre ces mots du nom des radicaux substitués à l'hydrogène. Exemples :

$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$ Oxyde de sulfuryle.

$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$ Oxyde de sulfuryle et de potassium.

$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$ Oxyde de nitryle et d'hydrogène.

$S\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right.$ Sulfure de ferrosum.

$S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ Sulfure de potassium et d'hydrogène.

Nous conservons aux oxydes indifférents le nom de *Suroxydes*. Exemples :

Suroxyde d'hydrogène $= O\left\{\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right.$.

Suroxyde de manganèse $= O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right.$.

NOMENCLATURE DES DÉRIVÉS DU TYPE CHLORURE D'HYDROGÈNE.

§ 64. Ces composés ont reçu le nom de *chlorures*, *brômures*, *iodures*, *fluorures* ou *cyanures*. Ils s'appellent *chlorures*, si l'hydrogène du type est seul remplacé par un autre radical ; on les nomme *brômures*, *iodures*, *fluorures* ou *cyanures*, selon que le radical chlore a été remplacé par l'un des radicaux brôme, iode, fluor ou cyanogène. On fait suivre ces mots du nom des radicaux substitués à l'hydrogène. Exemples :

Cl^3,Fe^2 — Chlorure de ferricum.
Br,K — Brômure de potassium.
Io,Na — Iodure de sodium.
Fl,Ca — Fluorure de calcium.
Cy,Hg — Cyanure de mercuricum.

$Cl^3\left\{\begin{matrix}K\\Pl\end{matrix}\right.$ — Chlorure de potassium et de platinicum.

NOMENCLATURE DES DÉRIVÉS DU TYPE AZOTURE D'HYDROGÈNE.

§ 65. Ces composés sont appelés : *azotures, phosphures, arséniures* ou *antimoniures,* mots que l'on fait suivre des radicaux substitués à l'hydrogène. On dira *azotures,* si l'hydrogène du type est seul remplacé par un autre radical ; *phosphures, arséniures* ou *antimoniures,* suivant que le radical azote est remplacé par l'un des radicaux phosphore, arsénic ou antimoine. Exemples :

$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.$ — Azoture de potassium et d'hydrogène.

$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Hg}\\ \mathrm{Hg}\\ \mathrm{Hg}\end{matrix}\right.$ — Azoture de mercuricum.

$\mathrm{Ph}\left\{\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{K}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right.$ — Phosphure de potassium.

NOMENCLATURE DES DÉRIVÉS DU TYPE HYDROGÈNE.

§ 66. Si tout l'hydrogène du type est remplacé par un autre radical, on laisse au composé le nom du corps simple substitué à l'hydrogène. Exemples :

O,O — Oxygène.

Cl,Cl, — Chlore.

K,K — Potassium, etc.

Mais si une partie de l'hydrogène seulement est remplacé par un autre radical, le composé s'appellera *hydrure* du radical substitué à l'hydrogène. Exemples :

H^3,Ph — Hydrure de phosphoricum.

H^3,Sb — Hydrure d'antimonicum.

H,Cu^2 — Hydrure de cuprosum, etc.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

§ 67. Nous avons dit que l'on appelle *Corps isomorphes,* les corps qui cristallisent de la même manière ; Mitscherlich, ayant examiné la composition de la plupart des corps isomorphes, en déduit la loi de l'isomorphisme qui peut être énoncée comme suit :

Les corps isomorphes peuvent se remplacer dans leurs combinaisons sans modifier la forme cristalline du composé : Ainsi, les oxydes de carbonyle et de magnésium, de carbonyle et de calcium, de carbonyle et de ferrosum sont isomorphes et on les rencontre dans la nature sous la

même forme cristalline, le rhomboèdre; les radicaux magnésium, calcium et ferrosum peuvent se remplacer mutuellement sans altérer la forme du rhomboèdre.

L'expérience prouve aussi que les corps isomorphes ont une composition semblable, et sont formés du même nombre d'éléments et de la même quantité de chacun d'eux. Ainsi, dans les corps cités plus haut, la molécule renferme 2 atomes des radicaux magnésium, calcium et ferrosum; il s'ensuit que 2 atomes de ferrosum peuvent se substituer aux 2 atomes de magnésium ou aux 2 atomes de calcium.

De même l'oxyde d'aluminicum et l'oxyde de ferricum sont isomorphes et leur molécule contiendra un nombre égal d'atomes d'aluminicum et de ferricum.

Cette loi nous sera d'un grand secours pour la détermination des poids atomiques.

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES.

§ 68. Nous n'entendons pas par là le poids absolu des atomes; pour y parvenir, il faudrait connaître exactement la constitution moléculaire des corps, et nous l'avons déjà dit, c'est là un mystère que la science n'a pu encore pénétrer.

Nos *poids atomiques* ne sont que des rapports de double décomposition. Le but de la détermination *des poids atomiques,* c'est de pouvoir rechercher quelles sont les quantités d'un corps qui entrent dans un certain poids d'un composé chimique, et le but est atteint si l'on peut dire dans quels rapports les corps se combinent l'un avec l'autre.

Nous partirons de l'hypothèse que nous avons admise dès le principe, c'est que : considérés sous le même volume les gaz renferment le même nombre d'atomes, et par suite que 1 volume ou atome d'oxygène se combine à 2 volumes ou atomes d'hydrogène pour former 2 volumes de vapeur d'eau. Si donc l'on prend la molécule de l'eau OH^2 pour unité à laquelle on rapporte tous les autres corps, la molécule de tous les composés chimiques devra représenter 2 volumes de ces composés considérés à l'état de vapeur.

§ 69. Nous rapporterons nos poids atomiques à celui de l'hydrogène que nous supposerons être l'unité, et nous considérerons, comme poids atomique d'un corps, la quantité de ce corps qui peut se substituer à l'hydrogène dans l'une des quatre formules-types pour former la molécule d'un composé, cette dernière devant, comme nous l'avons dit, représenter 2 volumes du composé considéré à l'état de vapour; et l'atome d'un corps pourra être l'équivalent de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène ou bien pourra se substituer à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène. Nous opérerons

donc de la même manière que la physique pour la détermination des poids spécifiques, lesquels sont rapportés au poids spécifique de l'eau considéré comme unité.

D'après cela, il nous sera bien facile de déterminer le poids atomique de tous les corps qui, en se substituant à l'hydrogène ou à l'oxygène dans le type eau et les autres formules-types, pourront donner des composés gazeux. Il suffira de déterminer par l'analyse la composition de ces composés en centièmes et de fixer par une proportion, le poids atomique, c'est-à-dire la quantité du corps qui peut se substituer à l'hydrogène d'une des quatre formules-types pour donner 2 volumes du composé gazeux que l'on examine, ou en d'autres termes la quantité de ce corps qui entre dans 2 volumes du composé gazeux. Voici quelques exemples pour bien fixer les idées :

§ 70. *Poids atomique de l'oxygène.* — Le poids atomique de l'oxygène, c'est donc la quantité d'oxygène qui se combine à 2 atomes ou 2 d'hydrogène pour former 2 vol. de vapeur d'eau. L'analyse montre que 100 parties d'eau renferment :

Oxygène	88,87
Hydrogène	11,13
	100,00.

Pour avoir le poids de l'atome de l'oxygène, c'est-à-dire la quantité d'oxygène combinée à 2 d'hydrogène, on posera la proportion :

$$88,87 : 11,13 = x : 2$$

d'où $x = 15,97$ soit 16.

§ 71. *Poids atomique du soufre.* — Nous verrons par la suite qu'il existe entre le soufre et l'oxygène une analogie tellement grande qu'il suffit de remplacer l'oxygène des oxydes par une même quantité de soufre pour obtenir les sulfures. On en déduit que si dans la molécule de l'eau, on remplace l'atome d'oxygène par un atome de soufre, on obtient la molécule du sulfure d'hydrogène $S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ représentant 2 volumes de gaz.

Or : 100 parties de sulfure d'hydrogène renferment :

Soufre	94,19
Hydrogène	5,81
	100,00.

Le poids atomique du soufre ou la quantité de soufre qui se combine à 2 d'hydrogène sera donnée par la proportion :

$$94,19 : 5,81 = x : 2$$
$$x = 32,42.$$

§ 72. *Poids atomique du chlore.* — L'analyse démontre que 4 volumes de chlorure d'hydrogène renferment 2 volumes ou atomes de chlore et 2 volume ou atomes d'hydrogène. Or 100 parties de chlorure d'hydrogène renferment :

Chlore	97,26
Hydrogène . . .	2,74
	100,00.

La quantité de chlore qui se combine à 2 atomes ou 2 d'hydrogène sera donc :

$$97,26 : 2,74 = x : 2$$
$$x = 70,99.$$

Cette quantité correspond à 4 volumes de chlorure d'hydrogène, pour la ramener à 2 volumes, il faut en prendre la moitié, de sorte que le poids de l'atome du chlore sera :

$$1/2\ x = 35,50.$$

§ 73. *Poids atomique de l'azote.* — L'analyse démontre que 4 volumes d'azoture d'hydrogène (ammoniaque) renferment 6 volumes d'hydrogène. Or 6 volumes ou atomes d'hydrogène se combinent à 3 volumes ou atomes d'oxygène pour former de l'eau; et la quantité d'azote qui se combine à 6 atomes d'hydrogène est donc l'équivalent de 3 atomes d'oxygène. Or 100 parties d'ammoniaque contiennent :

Azote	82,39
Hydrogène. . . .	17,61
	100,00

La quantité d'azote qui se combine à 6 atomes ou 6 d'hydrogène sera donnée par la proportion :

$$82,39 : 17,61 = x : 6$$
$$x = 28,07.$$

Cette quantité représente 4 volumes d'azoture d'hydrogène, pour la ramener à 2 volumes il faut la dédoubler; de sorte que le poids atomique de l'azote sera :

$$1/2\ x = 14,04.$$

§ 74. *Poids atomique du carbone.* — On connaît un composé gazeux formé de carbone et d'hydrogène; c'est le gaz Oléfiant. L'analyse démontre que 2 volumes de ce gaz contiennent 2 volumes d'hydrogène, lesquels se combinent à 1 volume ou atome d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau, donc la quantité de carbone, qui se combine à 2 atomes ou 2 d'hydrogène, devra être considérée comme son poids atomique, car c'est cette quantité qu'il faudrait substituer à 1 atome d'oxygène dans la molécule de l'eau, pour obtenir la molécule

de gaz Oléfiant représentant 2 volumes. Le gaz Oléfiant est formé sur 100 parties de :

Carbone	85,71
Hydrogène. . . .	14,29
	100,00.

Le poids de l'atome du carbone sera donné par la proportion :

$$85,71 : 14,29 = x : 2$$
$$x = 12.$$

§ 75. On voit donc que la détermination du poids atomique d'un corps devient d'une grande simplicité, lorsqu'on connait un composé gazeux formé par ce corps. Lorsqu'on n'en connait pas, on ne peut plus employer ce procédé direct, il faut alors avoir recours à des analogies, et prendre en considération la manière dont les corps se comportent dans la double décomposition. Alors nous considérons comme poids atomique d'un corps la quantité de ce corps qui peut se substituer à 1 atome d'hydrogène dans les différentes formules-types. Mais nous avons vu (§ 26) qu'un même élément peut avoir plusieurs équivalents en hydrogène, ou bien qu'un atome d'hydrogène peut être remplacé par plusieurs quantités différentes d'un même corps. Dans ce cas, ce sont les rapports chimiques, le mode de double décomposition qui fixent quelle est celle de ces quantités qui doit être considérée comme le poids atomique.

Du reste, nous le répétons, nos poids atomiques ne sont que des rapports de combinaison, ils indiquent simplement les proportions dans lesquelles les corps se substituent dans les différents types pour former les composés chimiques.

La loi de l'isomorphisme nous sera aussi d'un grand secours pour la détermination des poids atomiques; car après avoir déterminé le poids atomique d'un élément, on pourra déterminer facilement celui des éléments qui peuvent former des composés isomorphes avec ceux que donne le premier; tous ces composés ayant le même mode de formation par double décomposition.

Nous commencerons l'étude de chaque élément par la détermination de son poids atomique; nous allons seulement donner quelques exemples pour rendre nos idées plus compréhensibles.

§ 76. *Poids atomique du potassium.* — Le potassium peut se substituer à l'hydrogène du type eau pour former plusieurs oxydes dont la composition en centièmes suit :

Oxyde de potassium	Potassium	83,05
	Oxygène	16,95
		100,00.

Suroxyde de potassium	Potassium. . . .	62,02
	Oxygène	37,98
		100,00.

Si l'on cherche les quantités de potassium qui, dans ces deux composés, sont combinées à 1 atome ou 16 d'oxygène; on trouve :

Dans le 1er composé :

$83,05 : 16,95 = x : 16 \quad x = 78.$

Dans le 2e composé :

$62,02 : 37,98 = y : 16 \quad y = 26.$

Les quantités qui se subtituent à 1 atome d'hydrogène dans le type sont :

$1/2\ x = 39.$

$1/2\ y = 13.$

Puisque les quantités 78 et 26 sont combinées à 1 atome ou 16 d'oxygène.

Il nous sera bien facile de déterminer laquelle de ces 2 quantités doit être considérées comme poids atomique du potassium ; si l'on cherche le mode de formation des différents composés du potassium. Le potassium décompose l'eau à la température ordinaire; dans cette réaction, le potassium élimine l'hydrogène de l'eau pour s'y substituer. L'expérience prouve que le composé formé est le premier oxyde de potassium, en d'autres termes que un poids 39 de potassium s'est substitué à 1 atome d'hydrogène.

Si l'on attaque le premier oxyde de potassium par du chlorure d'hydrogène, il se produit de l'eau et du chlorure de potassium, et si l'on détermine la composition du chlorure de potassium formé, on trouve que la quantité de potassium combinée à 1 atome ou 35,50 de chlore est encore 39, quantité qui s'est substituée encore à 1 atome d'hydrogène dans le type chlorure d'hydrogène. Enfin, dans toutes les doubles décompositions, on remarque que c'est toujours cette quantité qui se substitue à 1 atome d'hydrogène. Par suite on peut admettre 39 pour poids atomique du potassium.

L'autre oxyde ne se produit que par des moyens indirects et possède une grande tendance à se transformer en premier oxyde.

§ 77. *Poids atomique du fer.* — On connaît deux oxydes de fer dont la composition en centièmes est :

a. — Premier oxyde.

Fer	77,77
Oxygène. . .	22,23
	100,00.

b. — Deuxième oxyde.

Fer	70
Oxygène. . . .	30
	100.

Si l'on détermine par une proportion la quantité de fer qui peut se combiner à 1 atome d'oxygène, on aura :

1°. 77,77 : 22,23 = x : 16 x = 55,72.
2°. 70 : 30 = y : 16 y = 37,33.

De là deux quantités différentes qui peuvent se substituer à 1 atome d'hydrogène dans le type eau, savoir :

$\frac{55,72}{2.} = 27,86$

$\frac{37,33}{2} = 18,66$

On connaît également deux chlorures de fer dont la composition est la suivante :

a. — Premier chlorure.

Fer	44,12
Chlore . . .	55,88
	100,00

b. — Deuxième chlorure.

Fer	34,49
Chlore . . .	65,51
	100,00.

Si l'on cherche les quantités de fer qui se combinent à 1 atome ou 35,50 de chlore, on aura encore deux quantités différentes qui peuvent se substituer à 1 atome d'hydrogène dans le type chlorure d'hydrogène, savoir :

1°. 44,12 . 55,88 = x : 35,50 x = 28.
2°. 34,49 : 65,51 = y : 35,50 y = 18,69.

On voit donc qu'il existe deux quantités différentes de fer 28 et 18,69 capables de se substituer à 1 atome d'hydrogène dans les différents types. Or si nous examinons la manière dont le fer se comporte dans les doubles décompositions, il nous sera facile de voir que c'est le chiffre 28 qui doit être considéré comme poids atomique du fer. En effet :

Quand on traite le fer par de l'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène, on obtient de l'oxyde de sulfuryle et de fer et un dégagement d'hydrogène. La molécule d'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène est représentée par $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$, donc le fer s'est substitué à 2 atomes d'hydrogène. Or si l'on

détermine par l'analyse la quantité de fer contenue dans un certain poids d'oxyde de sulfuryle et de fer ainsi obtenu, et si l'on fixe ensuite par une proportion la quantité de fer qui s'est substituée à l'hydrogène dans une molécule d'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène, on trouve 56; la quantité de fer qui s'est substituée à 1 atome d'hydrogène est donc 1/2 56 = 28.

De même, si l'on attaque le fer par du chlorure d'hydrogène (Cl,H), on obtient du chlorure de fer et un dégagement d hydrogène, le fer s'est encore ici substitué à l'hydrogène. Si l'on détermine la quantité de chlorure de fer que donne 1 molécule ou 36,50 de chlorure d'hydrogène, on trouve 63.50; la quantité de fer qui s'est substitué à 1 atome d'hydrogène = 63,50 — 35,50 = 28.

Donc, on voit que dans presque toutes les doubles décompositions, l'atome d'hydrogène est remplacé par le poids 28 de fer; on en déduit donc que 28 est le poids atomique du fer.

Nous croyons inutile de nous étendre plus longuement sur la détermination des poids atomiques, vu que nous commencerons par là l'étude de chaque corps. Ne perdons pas de vue que les poids atomiques ne sont autre chose que des rapports de double décomposition.

§ 78. *Poids atomiques des composés.* — Pour avoir le poids de la molécule des composés chimiques, il est tout naturel qu'il faudra faire la somme du poids des atomes des différents corps qu'ils renferment. Ainsi : la molécule de l'eau étant formée de 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène, le poids de la molécule de l'eau sera égal au poids d'un atome d'oxygène, augmenté de deux fois le poids de l'atome d'hydrogène, soit :

$$16 + 2 = 18.$$

Le poids de la molécule de l'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$ sera :

4 atomes d'oxygène	64,00
1 atome de soufre	32,42
2 atomes d'hydrogène	2,00
Poids atomique du composé	98,42.

Chlorure de ferricum = Cl^3Fe^2.

3 atomes de chlore	106,50
2 atomes de fer	56
Poids atomique du composé	162,50.

ÉTUDE DES CORPS.

§ 79. Pour étudier les corps, nous les classerons en quatre grandes catégories, d'après la formule-type de laquelle ils dérivent. Les dérivés de chacune de ces catégories seront divisés en deux classes suivant que le radical substitué à l'hydrogène sera négatif ou positif. Chacune de ces classes sera elle-même subdivisée en *séries homologues*, nous rangeons dans la même série homologue tous les corps qui ont des radicaux homologues. Nous avons vu § 27 que l'on appelle radicaux homologues les radicaux formés des mêmes éléments ; ainsi, les radicaux ClO^3, ClO^2, ClO et Cl sont des radicaux homologues parce qu'ils ont pour formule générale ClO^{n-1}. L'étude de chaque dérivé du type comprendra celle de son dérivé primaire et celle de son dérivé secondaire.

Toutes ces subdivisions seront rendues plus compréhensibles par le tableau suivant :



	I. Dérivés du type eau. $= O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$		II. Dérivés du type chlorure d'hydrogène $= Cl,H$.		III. Dérivés du type ammoniaque $= Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	IV. Dérivés du type hydrogène $= H,H$.
	Oxydes.	*Sulfures-Séléniures, Tellurures.*	*Chlorures.*	*Brômures, iodures, fluorures et cyanures.*	*Azotures, phosphures, arséniures, antimoniures*	*Corps simples, hydrures.*
I. Dérivés à radicaux positifs.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.	1° Dérivés primaires.	1° Dérivés primaires.	3° Dérivés tertiaires.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.
II. Dérivés à radicaux négatifs.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.	1° Dérivés primaires.	1° Dérivés primaires.	3° Dérivés tertiaires.	1° Dérivés primaires. 2° Dérivés secondaires.
III. Dérivés intermédiaires.	Sels oxygénés.	Sels sulfurés.				

§ 80. Nous commencerons par l'étude des dérivés du type hydrogène, parce qu'ils comprennent tous les corps simples et qu'il est essentiel de connaître les éléments avant d'entreprendre l'étude des corps composés.

Dans l'étude de chaque corps nous examinerons :

1°. Son mode de formation par double décomposition, sa nomenclature et sa synonimie.

2°. La détermination de son poids atomique.

3°. Sa préparation.

4°. Ses propriétés physiques; c'est-à-dire son état d'agrégation, son éclat, son opacité ou sa transparence, sa malléabilité, sa ductilité, sa dureté, sa forme cristalline, sa densité, sa solubilité, son point de fusion et d'ébullition.

5°. Ses propriétés organo-leptiques ou l'action qu'il exerce sur nos sens.

6°. Ses propriétés chimiques ou l'action du corps que l'on examine sur ceux que l'on a étudiés.

7°. Son état naturel où l'état dans lequel on le rencontre dans la nature.

8°. Enfin ses usages, et surtout ses usages industriels.

I. DÉRIVÉS DU TYPE HYDROGÈNE = H,H.

§ 81. Les dérivés du type hydrogène ont reçu le nom générique de *Métaux*. Ils dérivent de ce type par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène; ils comprennent tous les corps simples.

Les chimistes ont divisé les corps simples en deux classes : les *métalloïdes* et les *métaux*. Les métaux sont opaques, ils possèdent un éclat tout particulier appelé éclat métallique, et ils sont bons conducteurs de l'électricité; tandis que les métalloïdes n'ont pas l'éclat métallique et sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Nous ne pouvons admettre cette classification, car elle n'est pas en rapport avec les principes que nous avons adoptés; elle n'est du reste basée sur aucun fait scientifique et le passage des métalloïdes aux métaux n'est pas bien tranché. C'est ainsi que l'arsenic, par ses propriétés physiques, devrait être rangé parmi les métaux, mais la grande ressemblance qu'il offre avec le phosphore sous le rapport de ses propriétés chimiques, ont engagé les chimistes à le ranger à côté du phosphore parmi les métalloïdes. En raisonnant ainsi, l'antimoine, qu'ils classent parmi les métaux, devrait être aussi placé à côté de l'arsenic à cause des analogies chimiques qu'il présente avec ce corps. On voit donc qu'en adoptant cette classification, des corps tout à fait semblables par leurs propriétés chimiques, seraient bien éloignés l'un de l'autre dans la série des corps simples, et qu'il peut exister du doute à l'égard de certains corps simples qui peuvent être rangés tout aussi bien parmi les métalloïdes que parmi les métaux. Les chimistes donnent encore comme caractère distinctif des métalloïdes, la propriété de former, par leur combinaison avec l'oxygène, des oxydes négatifs de préférence à des oxydes positifs. Or, à ce compte là, certains corps, comme l'étain, le molybdène, le tungstène, etc., qu'ils rangent parmi les métaux, devraient être placés dans les métalloïdes, car ces corps ont beaucoup plus de tendance à former des acides qu'à former des bases; et les oxydes positifs qu'ils forment, se transforment

en acides lorsqu'on les met en présence des bases puissantes.

Cette difficulté qu'ont toujours éprouvé les chimistes à diviser les corps, provient de ce qu'ils n'ont pas de propriétés bien opposées, qu'il n'existe pas de ligne de démarcation assez bien tranchée dans la série des corps simples pour pouvoir les diviser en deux classes bien distinctes.

C'est une grande erreur, dit Gerhardt, que d'attacher un sens absolu aux dénominations de métal et de corps non métallique, d'acide et de base par lesquelles on désigne certains corps simples et corps composés. La nature, dit-il, n'oppose pas, dans les corps qu'elle crée, certaines propriétés à d'autres propriétés comme nous opposons les métaux ou corps électro-positifs, aux métalloïdes ou corps électro-négatifs. Les chimistes sont bien embarrassés pour classer certains corps intermédiaires, comme l'acide arsénieux et l'oxyde d'antimoine, qui jouent, tantôt le rôle d'acide et tantôt le rôle de base. Il n'existe donc, entre les propriétés acides et les propriétés basiques qu'une opposition relative. Ce qui fait dire, qu'entre la potasse et l'acide sulfurique il y a opposition de propriétés, c'est qu'il existe un intervalle considérable entre les places occupées dans la même série par ces deux composés qui en occupent les deux extrêmes. Mais l'opposition ne paraît plus si forte, si, au lieu de comparer les deux termes extrêmes de la série, on compare d'abord la potasse avec un corps plus rapproché, comme l'alumine, puis, si l'on compare ce dernier avec un autre corps, tel que l'oxyde d'antimoine, et celui-ci avec un quatrième, l'acide arsénieux, et enfin ce dernier avec l'acide sulfurique. Lorsqu'on connaîtra tous les termes intermédiaires entre la potasse et l'acide sulfurique, on pourra mesurer l'intervalle qui les sépare avec la même précision. Ainsi donc, il n'existe pas de corps absolument électro-positifs et de corps absolument électro-négatifs. Tous les corps sont sériés, et chaque série a ses extrémités et son milieu. Si l'on voulait à ce point classer les corps simples, on mettrait l'hydrogène, le potassium, le sodium, etc., à gauche ; l'antimoine et l'arsenic au centre ; le chlore, le soufre et l'oxygène à droite. Mais il faut considérer ici que les corps simples sont en série, non-seulement avec eux-mêmes, mais encore avec certains corps composés qui jouent le rôle de corps simples. Ainsi : le cyanogène (CAz) possède une grande analogie avec le chlore et le brôme ; l'ammonium (AzH^4) avec le potassium. Nous ne parlerons pas d'autres corps composés qui sont des produits organiques.

§ 82. D'après les principes de Gerhardt que nous venons d'énoncer, voici comment les corps simples devraient, nous semble-t-il, être classés par analogies :

1re *Catégorie.* MÉTAUX NÉGATIFS	2me *Catégorie.* MÉTAUX POSITIFS.		
Oxygène.	Or.	Ilménium.	Cobalt.
Soufre.	Osmium.	Molybdène.	Nickel.
Sélénium.	Iridium.	Tungstène.	Uranium.
Tellure.	Ruthénium.	Vanadium.	Mercure.
Fluor.	Rhodium.	Chrôme.	Cuivre.
Chlore.	Palladium.	Manganèse.	Argent.
Brôme.	Platine.	Aluminium.	Magnésium.
Iode.	Etain.	Glucinium.	Calcium.
Cyanogène.	Bismuth.	Zirconium.	Strontium.
Bore.	Plomb.	Thorium.	Baryum.
Silicium.	Thallium.	Yttrium.	Rubidium.
Carbone.	Zinc.	Erbium.	Cœsium.
Azote.	Cadmium.	Terbium.	Lithium.
Phosphore.	Titane.	Lanthane.	Ammonium.
Arsenic.	Tantale.	Didynium.	Sodium.
Antimoine.	Pélopium.	Cérium.	Potassium.
	Niobium.	Fer.	Hydrogène.

Quoique cettte classification des corps simples en série soit la plus rationnelle, rien ne nous oblige cependant à suivre cet ordre dans l'étude de ces corps, il nous suffit d'avoir assigné à chacun d'eux la place qu'il doit occuper dans cette série. On a remarqué que certains corps présentent un ensemble de propriétés semblables, au point qu'il suffit d'étudier les propriétés de l'un d'eux pour connaître celles des autres. Rien de plus rationnel donc, pour la facilité de l'étude, que de diviser les corps simples en un certain nombre de groupes, chacun d'eux renfermant des corps semblables, et de prendre l'un d'eux pour pivot du groupe. Ainsi nous divisons la série des corps simples ou plutôt des radicaux simples en deux grandes catégories que nous nommons :

1°. Les métaux négatifs.

2°. Les métaux positifs.

Les métaux négatifs comprennent tous les corps compris entre l'oxygène et l'antimoine inclusivement, les métaux positifs renferment donc tous les corps compris entre l'or et l'hydrogène. Mais, nous le répétons, nous ne voulons pas désigner par là des corps opposés par leurs propriétés, il n'existe pas de transition bien tranchée entre les métaux négatifs et les métaux positifs. Si l'on part de l'oxygène vers

l'hydrogène, le premier métal de la série que l'on rencontre et qui, par sa combinaison avec l'oxygène, forme une base monatomique, c'est l'or ; c'est pourquoi nous commençons par ce corps la série des métaux positifs ; cette base est encore très-faible, elle ne donne aucun sel connu jusqu'aujourd'hui.

§ 83. Comme nous faisons dériver la molécule des radicaux simples de la molécule d'hydrogène, nous avons cru devoir commencer l'étude des radicaux simples par celle de l'hydrogène. La place de ce corps n'en reste pas moins marquée à l'extrémité droite de la série ; et nous n'en verrons pas moins la transition qui existe entre tous les corps depuis l'oxygène et l'hydrogène. Si nous commençons par ce dernier, ce n'est que par pure convention, et pour ne pas avoir à parler constamment d'un corps dont on ne connait pas les propriétés.

Avant d'entreprendre l'étude particulière des corps, nous allons essayer de faire un exposé des propriétés physiques qui sont communes à tous les métaux, ou du moins à un grand nombre d'entr'eux. Cela est nécessaire, afin de définir quelques termes qui seront employés dans l'étude des corps, tels que ; malléabilité, ductilité, éclat métallique, etc.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

§ 84. *Etat d'agrégation.* — Presque tous les métaux sont solides à la température ordinaire, il n'y a que l'oxygène, le chlore, l'azote et l'hydrogène qui sont gazeux, le brôme et le mercure qui sont liquides.

On peut les faire cristalliser presque tous, soit en les fondant puis en les laissant refroidir lentement, soit en les volatilisant et en condensant la vapeur, soit en les précipitant de leurs dissolutions salines. Les métaux que l'on rencontre dans la nature à l'état natif, affectent souvent une forme cristalline ; la forme la plus fréquente est le cube ou l'octaëdre régulier.

§ 85. *Densité.* — La densité des métaux est très-variable ; elle varie même pour un même métal, suivant son état d'agrégation, suivant qu'il a été martelé, fondu, etc.

§ 86. *Cohésion.* — La cohésion des métaux solides est assez forte ; plusieurs métaux sont cassants et peuvent être pulvérisés dans un mortier, on les nomme *métaux cassants.*

§ 87. *Malléabilité.* — La malléabilité est la propriété que possèdent les métaux solides non cassants de pouvoir s'étendre en feuilles plus ou moins minces, soit par le battage au marteau, soit en les faisant passer au laminoir. Cette opération se fait pour les uns à froid, pour les autres

à une température plus ou moins élevée; cet étirage en lames n'a pas lieu en une seule fois mais il se fait peu à peu. Dans cette opération le métal éprouve un changement moléculaire, il perd sa malléabilité au point que si l'on voulait continuer l'applatissement du métal il se fendillerait. on dit alors qu'il s'est *écroui*. On lui rend sa malléabilité en lui faisant subir le *recuit*, c'est-à-dire en le chauffant au rouge et le laissant ensuite refroidir lentement. La malléabilité varie pour un même métal suivant son état de pureté, la présence de matières étrangères peut lui enlever en grande partie cette propriété. Voici la liste des métaux malléables, rangés suivant leur degré de malléabilité :

Or.
Argent.
Cuivre.
Etain.
Platine.
Plomb.
Zinc.
Fer.
Nickel.

§ 88. *Ductilité.* — La ductilité est la propriété que possèdent les métaux solides non cassants, de pouvoir être étirés en fils plus ou moins déliés par leur passage à la filière; ici encore l'opération se fait en plusieurs fois, on amène le fil métallique peu à peu au diamètre voulu; il faut aussi recuire le métal de temps en temps parce qu'il s'écrouit comme dans le laminage. Les métaux les plus malléables ne sont pas les plus ductiles, on peut s'en convaincre en jetant un coup d'œil sur la liste suivante dans laquelle les métaux ductiles sont rangés dans leur ordre de ductilité.

Or.
Argent.
Platine.
Fer.
Cuivre.
Zinc.
Etain.
Plomb.
Nickel.

§ 89. *Ténacité.* — La ténacité est la force que les métaux solides opposent à la rupture, elle varie pour le même métal suivant la manière dont il a été travaillé. Pour comparer la ténacité des métaux, on les

étire en fils d'un même diamètre, on suspend ces fils par une extrémité et à l'autre extrémité on fixe un plateau sur lequel on charge peu à peu des poids jusqu'à ce que le fil se rompe; la ténacité est le poids minimum qui opère la rupture du fil. Les métaux suivants étirés en fils de deux millimètres de diamètre ont supporté avant de se rompre une charge de :

Fer	—	249	kilog.
Cuivre	—	137	»
Platine	—	124	»
Argent	—	85	»
Or	—	68	»
Zinc	—	50	»
Etain	—	16	»
Plomb	—	12	»

§ 90. *Dureté.* — La dureté des métaux est très-variable, ils sont en général assez durs, et plus ils possèdent cette propriété, plus ils sont sonores, élastiques.

§ 91. *Eclat.* — La plupart des métaux solides possèdent un brillant tout particulier que l'on a appelé *éclat métallique,* ils ne possèdent cet éclat que lorsqu'ils sont agrégés et polis; ils le perdent par la pulvérisation, mais ils le reprennent quand on en comprime la poudre avec un brunissoir.

§ 92. *Couleur.* — Les métaux ont des couleurs très-variables, ainsi : le fer est gris, l'argent est blanc, l'or est jaune et le cuivre est rouge; elle peut varier pour le même métal suivant qu'il est agrégé et poli ou qu'il est en poudre fine.

§ 93. *Action de la chaleur et de l'électricité sur les métaux.* — En général les métaux solides sont tous bons conducteurs du calorique et de l'électricité, mais ils ne le sont pas au même degré. Quelques-uns comme le soufre, le sélénium, le tellure, etc., sont au contraire mauvais conducteurs de l'électricité. Tous les métaux solides sont fusibles, mais à des températures bien différentes, c'est ainsi que le fer exige pour se fondre une température de 2118 degrés centigrades, tandis qu'une température de 335° fait fondre le plomb. Quelques métaux sont volatils, ce sont : le soufre, le sélénium, le tellure, le brôme, l'iode, l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, le potassium, le sodium, le zinc, le cadmium et le mercure; il est probable que si l'on pouvait produire une température assez élevée, les autres le seraient aussi.

§ 94. *Action du magnétisme.* — Certains métaux sont attirés par l'aimant, ce sont : le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cérium, le palladium, le platine et l'osmium; on les nomme *métaux magné-*

tiques.

Les autres au contraire, n'ont pas d'action sur l'aimant, on les a appelés *métaux diamagnétiques.*

§ 95. En général, les métaux solides n'ont ni odeur ni saveur; cependant quelques-uns, tels que le fer, le plomb, le cuivre, l'étain et le soufre, ont une odeur particulière qui se développe par le frottement.

HYDROGÈNE = H,H.

§ 96. La molécule de l'hydrogène représentant 2 volumes est formulée par H,H; elle est monatomique, elle constitue l'une des quatre formules-types de laquelle on fait dériver la molécule des corps simples et des hydrures.

Le poids de l'atome de l'hydrogène a été pris pour l'unité à laquelle on rapporte le poids atomique de tous les autres corps simples.

§ 97. *Préparation.* — L'eau est une combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, pour en retirer de l'hydrogène il faut donc mettre en sa présence un corps capable de s'emparer de son oxygène; on peut ainsi préparer l'hydrogène par deux moyens :

1. — On prend un morceau de potassium ou de sodium que l'on introduit sous une cloche remplie d'eau; le métal s'élève à la partie supérieure de la cloche en vertu de sa faible densité, l'eau est décomposée et l'hydrogène formé chasse l'eau de la cloche et prend sa place. On peut expliquer ce dégagement d'hydrogène par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, 1 atome de potassium s'échange contre 1 atome d'hydrogène pour former 1 molécule d'oxyde de potassium et d'hydrogène et une molécule d'hydrure de potassium :

$$\underset{\text{Potassium.}}{K,K} + \underset{\text{Eau.}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = \underset{\text{Oxyde de potas. et d'hydrog.}}{O\begin{cases}K\\H\end{cases}} + \underset{\text{Hydrure de potas.}}{H,K.}$$

La molécule d'hydrure de potassium fait une seconde double décomposition avec une autre molécule d'eau, pour former une seconde molécule d'oxyde de potassium et d'hydrogène et une molécule d'hydrogène.

$$H,K + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O\begin{cases}K\\H\end{cases} + H,H.$$

2. — On peut aussi retirer l'hydrogène de l'eau, en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge qui retient l'oxygène.

On place dans une cornue en verre C, de l'eau que l'on fait bouillir; on adopte à la cornue un tube qui conduit la vapeur d'eau dans un tube en porcelaine T (fig. 1) que l'on chauffe au rouge sur un fourneau long F, on a placé dans ce tube des petits morceaux de fils de fer très-fins; l'hydrogène se dégage par le tube de dégagement *t.*

On explique encore ce dégagement d'hydrogène par doux doubles décompositions successives :

La première double décomposition a lieu entre 21 molécules de fer et 12 molécules d'eau, uno partie du radical fer s'échange contre le radical hydrogène de l'eau, pour former de l'oxyde de ferricum et de ferrosum et de l'hydrure de ferrosum :

$$21\ Fe,Fe + 12\ O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 6\ O^2\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases} + 24\ H,Fe$$

Fer. — Eau. — Oxyde de ferricum et de ferrosum. — Hydrure de ferrosum.

Mais l'hydrure de ferrosum ne peut subsister qu'un instant ; une seconde double décomposition s'opère entre les 24 molécules d'hydrure de ferrosum et 16 molécules d'eau, le radical ferrosum s'échange contre le radical hydrogène de l'eau pour former 8 nouvelles molécules d'oxyde double de ferricum et de ferrosum et 28 molécules d'hydrogène qui se dégagent :

$$24\ H,Fe + 16\ O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 8\ O^2\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases} + 28\ H,H.$$

3. — Ce troisième procédé est celui qui est le plus employé dans les laboratoires : Il consiste a faire réagir à froid, du zinc avec de l'oxydo de sulfuryle ; il se forme dans cette réaction un produit solide qui est l'oxyde de sulfuryle et de zinc et qui, en s'attachant au zinc, ne tarderait pas à former sur le métal un vernis qui le protégerait contre l'action de l'oxyde de sulfuryle, et tout degagement d'hydrogène cesserait. Pour éviter cet inconvénient, on mélange à ces matières une quantité d'eau assez grande pour dissoudre ce sel au fur et à mesure qu'il se produit.

On met d'abord le zinc dans un flacon à deux tubulures F et on le remplit d'eau à moitié environ. A l'une des tubulures *a*, on adapte un entonnoir long *e* (fig. 2) par lequel on verse l'oxyde de sulfuryle ; à l'autre *b* on ajuste un tube de dégagement *t* par où l'hydrogène se dégage et dont l'extrémité *o* va plonger dans une cuve B contenant de l'eau. Pour recueillir le gaz, on remplit d'eau une cloche en verre A en la plongeant dans la cuve, puis on la retourne dans l'eau de la cuve et la cloche se maintient remplie par la pression atmosphérique. On place l'extrémité ouverte de la cloche au dessus de l'extrémité *o* du tube de dégagement, sur une planchette *p* trouée et fixée à la cuve. Lorsque le gaz a acquis une tension supérieure à la pression de la colonne d'eau qu'il doit déplacer, il s'élève en bulles dans la partie supérieure de la cloche en chassant l'eau qui s'y trouve. On ne recueille pas les premières bulles de gaz qui s'échappent, parce qu'elles sont mélangées à l'air qui remplit l'appareil. On verse l'oxyde de sulfuryle par petites portions à la fois.

Il se produit encore, dans ce cas, deux doubles décompositions sucessives :

Dans une première double décomposition, 2 atomes de zinc s'échangent contre les 2 atomes d'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle, pour former de l'oxyde de sulfuryle et de zinc et 2 molécules d'hydrure de zinc.

$$2\,Zn,Zn \quad + \quad O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} \quad = \quad O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} \quad + \quad 2\,H,Zn$$

Zinc.	Oxyde de sulfuryle et d'hydrogène.	Oxyde de sulfuryle et de zinc.	Hydrure de zinc.

Mais les 2 molécules d'hydrure de zinc opèrent une seconde double décomposition avec une autre molécule d'oxyde de sulfuryle, les 2 atomes de zinc s'échangent avec les 2 atomes d'hydrogène basique et on obtient une seconde molécule d'oxyde de sulfuryle et de zinc et 2 molécules d'hydrogène.

$$2\,H,Zn \quad + \quad O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} \quad = \quad O^2\begin{cases}SO^2\\Zn^2\end{cases} \quad + \quad 2\,H,H.$$

Au lieu de zinc on peut se servir de limaille de fer.

L'hydrogène ainsi préparé n'est pas pur, il possède une odeur désagréable provenant de matières étrangères avec lesquelles il est mélangé.

Le zinc du commerce n'est jamais parfaitement pur, il contient toujours du carbone et quelquefois des traces de soufre et d'arsenic ; l'oxyde de sulfuryle renferme aussi quelquefois de l'arsenic. L'hydrogène se combine au carbone, au soufre et à l'arsenic pour former du carbure d'hydrogène, du sulfure d'hydrogène et de l'arséniure d'hydrogène, gaz qui se dégagent en même temps que l'hydrogène.

Pour purifier l'hydrogène, on le fait passer d'abord dans de l'eau contenue dans un flacon F' (fig. 3) à 3 tubulures pour le laver, puis à travers un tube en U *t* renfermant des morceaux de pierre-ponce humectés avec une dissolution concentrée d'oxyde de potassium qui retient le sulfure d'hydrogène, enfin à travers un tube U *t* rempli de pierre-ponce imbibée d'une dissolution de chlorure de mercuricum qui absorbe les gaz carbure d'hydrogène et arséniure d'hydrogène. L'hydrogène pur se dégage par le tube de dégagement T.

§ 98. *Propriétés physiques.* — L'hydrogène est un gaz incolore, qui n'a pu être liquéfié par le froid et la pression la plus considérable qu'on ait pu produire, c'est donc un gaz permanent. La densité de l'hydrogène est inférieure à celle de l'air, elle est de 0,06926 ; 1 litre de ce gaz à 0° et à la pression $0^m,76$, pèse 0,0896 grammes, tandis qu'un litre d'air, dans les mêmes circonstances, pèse 1,293187 grammes. L'hydrogène est donc environ 14 1/2 fois plus léger que l'air atmosphérique, c'est

cette propriété qui le fait employer pour les aérostats. L'hydrogène réfracte la lumière 6 1/2 fois plus que ne le fait l'air, le pouvoir réfringent de l'air étant 1, celui de l'hydrogène est 6,61436. L'hydrogène est impropre à la respiration, il n'est cependant pas vénéneux, il asphyxie par manque d'air. Il n'entretient pas non plus la combustion, si l'on introduit brusquement une bougie allumée dans une cloche de ce gaz tenue bien verticalement, la bougie s'éteint immédiatement. Quand l'hydrogène est pur, il n'a ni odeur ni saveur.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène se combine directement avec l'oxygène, le chlore, le brôme et probablement le fluor; les autres corps simples ne s'y combinent que par voie indirecte.

Etat naturel. — L'hydrogène n'est rencontré dans la nature qu'en combinaison avec d'autres corps, il forme l'un des principes constituants de l'eau, et de la plupart des composés organiques.

Usages. — Ses usages sont très-restreints; on ne l'emploie plus pour gonfler les aérostats, depuis la découverte du gaz d'éclairage.

A. DES MÉTAUX NÉGATIFS.

§ 99. Les métaux négatifs dérivent du type hydrogène, en remplaçant le radical hydrogène par un radical négatif. Selon que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène, ou sur tout l'hydrogène, on obtient :

1°. Les dérivés primaires ou hydrures négatifs.

2°. Les dérivés secondaires ou métaux négatifs proprement dits.

Les dérivés primaires sont très-peu nombreux en chimie inorganique. Nous étudierons les dérivés secondaires, en donnant pour chacun d'eux le dérivé primaire correspondant, s'il en existe un.

Les métaux négatifs sont dits : *monatomiques, biatomiques* ou *triatomiques,* suivant que leur molécule dérive de 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène.

Les métaux négatifs ont tous un caractère commun, c'est que, en se combinant avec l'oxygène, ils donnent toujours des oxydes négatifs qui peuvent faire la double décomposition avec les oxydes positifs, pour former des oxydes intermédiaires. L'antimoine, qui occupe l'extrémité de la série des métaux négatifs, donne un oxyde qui joue tantôt le rôle d'acide et tantôt le rôle de base; il constitue la transition entre la série des métaux négatifs et la série des métaux positifs.

Nous diviserons les métaux négatifs en trois classes :

1. Les métaux négatifs monatomiques.
2. Les métaux négatifs biatomiques.
3. Les métaux négatifs triatomiques.

Chacune de ces classes sera divisée en séries homologues, chacune d'elles renfermant des corps semblables qui ont un ensemble de propriétés communes.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX NÉGATIFS.

§ 100. Trois de ces corps sont gazeux, ce sont : l'oxygène, le chlore, l'azote ; le chlore seul peut se liquéfier par le froid et la pression, les deux autres sont des gaz permanents. Le brôme seul est liquide, et tous les autres sont solides à la température ordinaire. Les métaux solides se fondent à une température plus ou moins élevée, il faut en excepter le carbone, le bore et le silicium, qui sont infusibles aux plus hautes températures que nous puissions produire dans nos fournaux. Ces corps sont fixes, mais les autres métaux négatifs solides sont volatils à une température plus ou moins élevée.

Presque tous les métaux négatifs solides ont un éclat mate ; l'arsenic et l'antimoine seuls ont l'éclat métallique.

Le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, l'iode et lo carbone peuvent cristalliser soit par fusion, soit par dissolution, soit par sublimation.

Parmi tous les métaux négatifs, le chlore, le brôme et l'iode ont une saveur et une odeur très-forte, désagréable et qui est la même pour ces trois corps ; le phosphore et l'arsenic ont une odeur d'ail très-prononcée ; tous les autres n'ont ni odeur ni saveur.

§ 101. L'oxygène se combine directement à presque tous les métaux négatifs, les seuls exceptés sont le chlore, le brôme, l'iode, le cyanogène et l'azote, l'action a lieu à la température ordinaire pour le phosphore et l'arsenic. A chaud, la combinaison est toujours accompagnée de dégagement de chaleur et souvent de lumière.

Le soufre, le sélénium et le tellure possèdent aussi une grande affinité pour les métaux négatifs ; sauf l'azote et l'hydrogène, tous s'y combinent directement et l'action est souvent accompagnée d'un phénomène lumineux.

Le chlore, le brôme et l'iode se combinent directement avec les autres métaux, à l'exception do l'azote et de l'oxygène. L'action du chlore est très-énergique, c'est ainsi que le phosphore y brûle sans qu'on ait besoin de l'enflammer au préalable ; l'antimoine en poudre s'y enflamme également ; la combinaison du chlore avec l'hydrogène à lieu à la température ordinaire, il suffit d'exposer aux rayons solaires un mélange à volumes égaux des deux gaz, pour que leur combinaison s'opère avec détonation.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ne se combinent à l'hydrogène

que par voie indirecte pour donner des composés qui ont des formules analogues. On n'a guère étudié leur action sur le carbone. L'azote ne se combine directement à aucun corps.

L'oxygène se combine directement à l'hydrogène; le soufre, le sélénium et le tellure s'y combinent par voie indirecte; les autres métaux négatifs ne s'y combinent pas.

I. DES MÉTAUX NÉGATIFS MONATOMIQUES.

§ 102. Nous rangeons parmi ces métaux : le chlore, le brôme, l'iode, le fluor, le cyanogène. Leur molécule dérive de 1 molécule d'hydrogène H,H, en remplaçant le radical hydrogène par le radical négatif ou corps simple que l'on considère. Les métaux négatifs ne comprennent qu'une seule série de corps qui se ressemblent, sous le rapport de leurs propriétés chimiques, savoir :

La série chlorique.

Elle contient : le *chlore*, le *brôme*, l'*iode*, le *fluor* et le *cyanogène*.

SÉRIE CHLORIQUE.

§ 103. Nous comprenons dans cette série : le chlore, le brôme, l'iode et le fluor, nous y ajouterons aussi un corps organique très-important par les composés qu'il donne, le cyanogène.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Ces corps ont tous un caractère commun, c'est de former des composés analogues sous le rapport de leur mode de formation; ainsi à chaque chlorure correspond un brômure, un iodure, un fluorure et un cyanure. Ils se comportent de la même manière avec les autres corps.

Le chlore possède une affinité puissante pour l'hydrogène, il s'y combine par l'action de la lumière seule. L'affinité du brôme et de l'iode est moindre, et le cyanogène ne s'y combine que par voie indirecte. Mais, par leur combinaison avec l'hydrogène, ils donnent des composés qui ont même formule et mêmes propriétés.

Le chlore, le cyanogène et probablement le fluor sont gazeux, par le froid ou la pression, ils peuvent se liquéfier; le brôme est liquide et l'iode est solide, tous deux sont volatils à une température peu élevée.

Le chlore, le brôme et la vapeur d'iode ont une même odeur, désagréable, très-forte, qui irrite la gorge et provoque des crachements de sang.

Le chlore et le cyanogène sont solubles dans l'eau, et celle-ci abandonne le gaz par la chaleur; le brôme et l'iode sont très-peu solubles

dans l'eau, mais ils sont plus solubles dans l'alcool. Le chlore, le brôme et l'iode se préparent de la même manière, c'est-à-dire en traitant un chlorure, un brômure ou un iodure par un mélange d'oxyde de sulfuryle et de suroxyde de manganèse.

CHLORE.

§ 104. La molécule de chlore dérive du type hydrogène par la substitution du radical chlore au radical hydrogène, elle est donc représentée par Cl,Cl; elle est monatomique, elle dérive de 1 molécule d'hydrogène H,H.

Poids atomique. — Nous avons déterminé au § 72 le poids atomique du chlore que nous avons trouvé être 35,50.

Préparation. — On retire le chlore de ses combinaisons avec les autres corps simples, par plusieurs procédés :

1. Ce procédé consiste à faire réagir du chlorure d'hydrogène sur du suroxyde de manganèse à l'aide de la chaleur.

On place le suroxyde de manganèse dans un ballon en verre B, fermé par un bouchon percé de 2 trous, dans l'un s'engage un tube de sureté A (fig. 4) et par lequel on verse le chlorure d'hydrogène dans le flacon par petites portions à la fois, dans l'autre est engagé un tube *tt* doublement recourbé à angle droit et par où le gaz se dégage. Ce tube va plonger jusqu'au fond d'un flacon à 3 tubulures C contenant un peu d'eau, le gaz obligé de traverser cette eau y abandonne le chlorure d'hydrogène qu'il aurait pu entraîner avec lui; ce flacon est appelé *flacon laveur*. Le gaz sort du flacon par le tube *m*, traverse un tube T contenant du chlorure de calcium qui retient l'eau entraînée avec le gaz, enfin il sort par le tube de dégagement *a b*. Comme le chlore est soluble dans l'eau, on ne peut le recueillir sur la cuve à eau; on fait arriver le tube de dégagement *a b* au fond d'un flacon E; le chlore, étant plus dense que l'air, chasse ce dernier du flacon et après quelque temps, le flacon est plein de chlore.

On pourrait aussi recueillir le chlore sur de l'eau saturée de sel marin, qui en dissout moins que l'eau pure. Enfin Régnault conseille de faire arriver le tube de dégagement jusqu'à la partie supérieure de la cloche, le gaz n'ayant plus l'eau à traverser s'y dissout en quantité moindre.

On ne peut le recueillir sur la cuve à mercure comme on le fait pour les autres gaz solubles, parce que le chlore attaque le mercure.

On chauffe légèrement le ballon avec quelques charbons ardents.

On peut expliquer le dégagement de chlore par une double décomposition entre le chlorure d'hydrogène et le suroxyde de manganèse. Le chlore du premier s'échange avec l'oxygène du second, pour former

de l'eau et un chlorure de chloromanganosum qui aurait pour formule Cl,MnCl, mais qui se dédouble aussitôt qu'il est formé en chlore (Cl) et chlorure de manganosum (Cl,Mn). La réaction a lieu entre 1 molécule de suroxyde de manganèse et 4 molécules de chlorure d'hydrogène :

$$O\begin{cases}MnO\\Mn\end{cases} + 4\,Cl,H = 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2\,Cl,Mn}{Cl,Cl}$$

Suroxyde de manganèse.	Chlorure d'hydrogène.	2 molécules d'eau.	Chlorure de manganosum plus chlore.

2. Afin d'obtenir un dégagement de chlore plus régulier, on remplace le chlorure d'hydrogène par un mélange de chlorure de sodium et d'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène. La réaction a lieu d'abord entre l'oxyde de sulfuryle et le chlorure do sodium pour former de l'oxyde de sulfuryle et de sodium et du chlorure d'hydrogène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2\,Cl,Na = O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases} + 2\,Cl,H$$

Oxyde de sulfuryle et d'hydrogène	Chlorure de sodium.	Oxyde de sulfuryle et de sodium.	Chlorure d'hydrogène.

Le chlorure d'hydrogène ainsi formé réagit alors sur le suroxyde de manganèse pour donner la première réaction.

Lorsqu'on veut obtenir le chlore en dissolution dans l'eau, on emploie un appareil appelé *appareil de Woolf*. Il consiste à faire passer le gaz d'abord dans un flacon laveur A (fig. 5), puis dans une série de flacons B, C, D remplis d'eau aux trois quarts et dans lesquels le gaz se dissout.

§ 105. *Propriétés physiques.* — Le chlore est un gaz d'une couleur jaune verdâtre; ce gaz n'est pas permanent, il peut se liquéfier par le froid ou la pression, il suffit de le comprimer de manière à le ramener à un volume 5 fois plus petit. On obtient le chlore liquide en chauffant à 35° des cristaux d'hydrate de chlore dans un tube *a b c* (fig. 6) fermé aux deux bouts. Par la chaleur, l'hydrate se décompose, le chlore se dégage, mais comme il ne trouve pas d'issue il ne tarde pas à exercer une pression suffisante pour liquéfier le gaz ; de sorte qu'il reste dans la branche *a b* du tube deux couches de liquide superposées ; la couche inférieure est du chlore liquide, la couche supérieure est une dissolution de chlore dans l'eau. Si l'on plonge l'extrémité *c* dans la glace, le chlore liquide se volatilise et vient s'y condenser ; on doit le conserver dans un tube bien fermé. Ce liquide est jaune verdâtre, sa densité est 1,33 ; il produit, en se volatilisant, un froid intense. On n'a pu solidifier le chlore même à un froid très-considérable. La densité du chlore gazeux est 2, 44.

Le chlore n'entretient ni la vie, ni la combustion ; une bougie allumée

qu'on plonge dans ce gaz s'y éteint immédiatement.

Propriétés organo-leptiques. — Le chlore possède une odeur particulière, très-forte, une saveur astringente. Respiré en petite quantité, il irrite la gorge et provoque la toux, mais si la quantité est plus forte, il provoque des crachements de sang; son meilleur antidote consiste à respirer un linge trempé dans l'alcool.

Propriétés chimiques. — Le chlore agit d'une manière énergique sur un grand nombre de métaux tels que, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, etc; le phosphore s'y enflamme spontanément; l'antimoine et l'arsenic réduits en poudre prennent feu quand on les projette dans le chlore. Si l'on introduit dans un flacon rempli de chlore un fil de cuivre chauffé à son extrémité, il y brûle complètement.

Le chlore est soluble dans l'eau qui en dissout 2 fois son volume, cette dissolution est verte, possède la couleur du gaz et ses propriétés.

Le chlore possède une très-grande affinité pour l'hydrogène, c'est ce qui fait employer le chlore comme désinfectant, pour détruire les miasmes et les substances fétides; ces substances dégagent du sulfure d'hydrogène qui est détruit par le chlore; on se sert alors plus communément du chlorure de chaux.

Si l'on approche un corps enflammé d'un flacon renfermant un volume égal de chlore et d'hydrogène, la combinaison des deux gaz se produit avec explosion. La combinaison ne se fait pas dans l'obscurité, mais si l'on expose aux rayons solaires une cloche contenant un mélange à volumes égaux des deux gaz, elle s'effectue avec détonation; pour faire cette expérience, on opère le mélange dans l'obscurité, on pose la cloche sur une assiette puis on la recouvre d'un carton noir; on l'apporte ainsi au soleil et on enlève subitement le carton. La lumière diffuse détermine aussi cette combinaison, mais très-lentement, cependant elle est plus rapide si le gaz chlore a été au préalable exposé aux rayons solaires, ceux-ci ont donc changé le groupement moléculaire du chlore, ce qui donnerait à penser quo le chlore possède différents états allotropiques. L'affinité du chlore pour l'hydrogène est tellement puissante qu'il décompose tous les composés hydrogénés même l'eau.

Etat naturel. — On ne rencontre le chlore dans la nature qu'en combinaison avec d'autres corps, notamment dans le sel de cuisine qui est une combinaison du chlore avec le sodium.

Usages. — Le chlore est employé a un assez grand nombre d'usages. On l'emploie d'abord comme désinfectant comme nous l'avons vu. Le chlore possède une propriété remarquable, c'est de blanchir les substances organiques colorées, telles que le lin, le coton, etc. On explique ce phénomène en disant que le chlore s'empare de l'hydrogène qui entre

dans la composition de ces substances végétales, et les blanchit ainsi en les décomposant. C'est en se basant sur cette propriété, qu'on se sert du chlore dans les papeteries pour blanchir les chiffons ; il fait disparaître également l'encre ordinaire d'écriture dont le principe est une substance organique appelée *tannin* en combinaison avec de l'oxyde de ferricum.

BRÔME. = Br,Br.

§ 106. La molécule de brôme dérive du type hydrogène en remplaçant le radical hydrogène par le radical brôme, sa formule est donc Br,Br. Elle est monatomique comme celle du chlore.

Poids atomique. — Nous déterminerons le poids atomique du brôme comme celui du chlore en supposant que 1 volume ou atome de brôme se combine à 1 volume ou atome d'hydrogène pour former 2 volumes de brômure d'hydrogène. Or : 100 parties de brômure d'hydrogène renferment :

Brôme . . .	98,78
Hydrogène . .	1,22
	100,00.

Le poids atomique du brôme, c'est-à-dire la quantité qui se combine à 1 atome ou 1 d'hydrogène sera :

$$98.78 : 1,22 = x : 1.$$

Poids atomique du brôme $x = 80,97$.

§ 107. *Etat naturel.* — Le brôme existe dans l'eau de la mer à l'état de brômure de magnésium et de sodium, en compagnie du chlore et de l'iode. On le rencontre aussi dans les plantes marines et dans certaines sources.

On retire le brôme des eaux mères des marais salants, en y faisant passer un courant de chlore qui élimine le brôme lequel colore les eaux en jaune ; on les traite par l'éther qui dissout le brôme, on décante la solution de brôme dans l'éther et on la traite par de la potasse, on obtient du brômure de potassium et de l'oxyde de sesquibrômyle et de potassium. En chauffant ce dernier, on le transforme en brômure de potassium.

Préparation. — On prépare le brôme au moyen du brômure de potassium ou de sodium de la même manière que l'on prépare le chlore avec le chlorure de sodium. (Fig. 7).

On fait un mélange de brômure de potassium, de suroxyde de manganèse et d'oxyde de sulfuryle et on l'introduit dans une cornue C que l'on chauffe modérément soit en la plaçant dans l'eau chaude, soit sur un bain de sable. Le brôme se dégage et vient se condenser dans un

récipient R que l'on refroidit au moyen de l'eau froide ou de la glace. Les réactions sont les mêmes que pour le chlore; il s'opère d'abord une double décomposition entre le brômure de potassium et l'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène, qui donne du brômure d'hydrogène et de l'oxyde de sulfuryle et de potassium.

$$2\,Br,K + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2\,Br,H$$

Brômure de potassium.	Oxyde sulfuryle et d'hydrogène.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Brômure d'hydrogène.

Le brômure d'hydrogène réagit alors sur le suroxyde de manganèse pour donner de l'eau et un brômure de brômomanganosum qui se dédouble aussitôt en brômure de manganosum et brôme :

$$4\,Br,H + O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{2\,Br,Mn}{Br,Br}$$

Suroxyde de manganèse.	Eau.	Brômure de manganosum plus brôme.

§ 108. *Propriétés physiques.* — Le brôme est un liquide d'une belle couleur rouge foncé, qui, à 20° en dessous de zéro, se congèle en une substance dure, cassante, grisâtre, d'un éclat presque métallique. Sa densité est de 2,966.

Le brôme bout à 63°, il est très-volatil, il répand des vapeurs même à la température ordinaire, c'est ainsi qu'une goutte de brôme que l'on verse dans un flacon le remplit immédiatement d'une vapeur rouge orangé. La densité de sa vapeur est 5,39.

Le brôme est peu soluble dans l'eau, il lui communique une teinte orangée, pour le conserver on le recouvre d'un peu d'eau ; il se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther, cette dissolution est rouge, mais elle se décolore peu à peu et renferme alors du brômure d'hydrogène. Le brôme possède une odeur très-forte qui rappelle celle du chlore, comme lui, il est très-vénéneux et attaque vivement les organes respiratoires.

Propriétés chimiques. — Le brôme absorbe le chlore gazeux pour former un composé que nous examinerons plus tard ; le brôme étant moins électro-négatif que le chlore, est chassé de ces combinaisons par ce dernier qui s'y substitue ; la préparation du brôme est basée sur cette propriété. Le brôme possède moins d'affinité que le chlore pour l'hydrogène ; c'est ainsi qu'il ne s'y combine pas sous l'action des rayons solaires ; il s'y combine lentement à une température élevée.

Comme le chlore, la vapeur de brôme n'entretient pas la combustion, une bougie allumée s'y éteint. Comme le chlore, le brôme détruit les matières colorantes, il tache la peau en jaune et cette tache ne disparait que par le renouvellement de l'épiderme.

IODE. = Io,Io.

§ 109. La molécule d'iode dérive du type hydrogène en substituant à l'hydrogène le radical iode ; sa formule est Io,Io ; elle est monobasique comme la molécule du chloro et du brôme.

Poids atomique. — On lo détermine commo celui du chloro et du brôme en partant de la molécule de l'iodure d'hydrogène qui est formée de 1 atome d'iode et 1 atome d'hydrogène représentant 2 volumes d'iodure d'hydrogène. Ce dernier est formé sur 100 parties de :

Iode	99,22
Hydrogène . .	0,78
	100,00.

Le poids atomiquo de l'iode sera donc donné par la proportion :

$$99,22 : 0,78 = x : 1$$
$$x = 127,20.$$

§ 110. *Etat naturel.* — On rencontre l'iode dans les eaux de la mer et dans les plantes marines à l'état d'iodure do potassium et de sodium avec le chlore et le brôme. On sèche les plantes marines au soleil ; on les incinère, on en recueille les cendres qui renferment les iodures, les brômures et les chlorures ; on les traite par l'eau pour en séparer les substances insolubles ; on décante le liquide qu'on évapore à siccité et on obtient ainsi ce qu'on appelle improprement *Soude de varech.*

Préparation. — 1. On peut retirer l'iode des soudes de varech ; à cet effet on les dissout dans l'eau et on fait arriver dans la solution un courant de chlore qui précipite d'abord l'iode, on l'enlève et on le purifie par une distillation. L'eau mère renferme les brômures et les chlorures.

2. On prépare l'iode au moyen de l'iodure de potassium par un procédé analogue à celui qui a été décrit pour la préparation du chloie et du brôme. On traite l'iodure de potassium ou do sodium par un mélange de suroxyde de manganèse et d'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène, dans une cornue en verre que l'on chauffe légèrement avec quelques charbons (fig. 8). A la cornue vient s'adapter, au moyen d'un bouchon, une allonge B laquelle se termine par un récipient C. L'iode distille et vient se condenser dans l'allonge et dans le récipient sous forme de paillettes cristallines. On peut encore obtenir l'iode en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution d'un iodure, l'iode se précipite en poudre grise qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on purifie par une distillation.

§ 111. *Propriétés physiques.* — L'iode se présente sous forme do lamelles brillantes d'un gris d'acier, il fond à 107° et donne un liquide brun noirâtre qui, par refroidissement, se prend en une masse lamelleuse,

d'un aspect gras, quo l'on peut facilement pulvériser. Vers 180° il entre en ébullition en répandant des vapeurs d'une belle couleur violette foncée. L'iode répand déjà des vapeurs à la température ordinaire ; lorsqu'il est humide, il répand à l'air des vapeurs sensibles, d'une odeur analogue à celle du chlore. La densité de l'iode est 4,948 ; celle de sa vapeur est 8,716.

L'iode cristallise très-facilement, nous verrons en parlant do l'iodure d'hydrogène, que si l'on abandonne au contact de l'air une dissolution de ce composé, l'iode so précipite sous forme de beaux cristaux octaèdriques. On fait aussi cristalliser l'iode en évaporant lentement sa dissolution dans l'alcool.

L'iode est très-peu soluble dans l'eau qui n'en dissout qu'environ 1/7000; elle prend alors une teinte jaune et possède l'odeur de l'iode; elle en dissout d'avantage quand ello contient un iodure ou de l'iodure d'hydrogène. L'iode se dissout très-bien dans l'alcool et cette dissolution prend le nom de *teinture d'iode;* l'eau le précipite de cette dissolution sous forme d'une poudre brune. L'eau chargée d'iode, étant exposée aux rayons solaires, se décolore et elle contient alors de l'iodure d'hydrogène et de l'oxyde de sesquiodyle, l'eau est alors décomposée en hydrogène et oxygène qui se combinent à l'iode.

Propriétés organo-leptiques. — La vapeur d'iode possède une odeur analogue à celle du chlore et du brôme. L'iode est un violent poison et cependant un médicament précieux.

Propriétés chimiques. — L'iode présente des rapports chimiques tout à fait analogues à ceux du chlore et du brôme.

Il se distingue du chlore et du brôme en ce que, comme nous le verrons, il forme de l'oxyde de sesquiodyle avec l'oxyde de nitryle. L'iode possède peu d'affinité pour l'hydrogène avec lequel il ne se combine que par voie indirecte. Lorsqu'on fait arriver du gaz chlore dans un vase contenant de l'iode, le gaz est absorbé immédiatement ; l'iode se combine aussi directement avec le brôme.

L'iode est chassé de ses composés par le chlore et le brôme parce que ces corps sont plus électro-négatifs que lui et ils prennent sa place. L'iode ne blanchit pas les matières colorantes comme le chlore et le brôme, mais il décompose un grand nombre de matières organiques en leur communiquant des couleurs particulières ; c'est ainsi qu'il colore le papier en jaune, qu'il produit sur la peau une tache jaune qui disparaît après quelque temps. Dans cette action, l'iode s'empare de l'hydrogène des substances organiques pour former de l'iodure d'hydrogène et les détruit. L'action la plus remarquable est celle que l'iode présente avec l'amidon parce qu'on la met à profit pour déceler la présence de l'iode.

Si l'on verse une dissolution d'amidon dans une liqueur renfermant de l'iode, il se produit à l'instant une belle coloration d'un bleu intense; il suffit d'1/100,000 d'iode dans la liqueur pour que cette coloration se produise; c'est qui fait de l'amidon un réactif précieux pour déceler la présence de l'iode. Cette coloration disparaît par la chaleur, pour reparaître par refroidissement.

Usages. — L'iode est employé en médecine pour guérir les goitres et les maladies scrophuleuses. On s'en sert aussi pour le daguérréotype.

FLUOR. = Fl,Fl.

§ 112. Depuis longtemps on a trouvé dans la nature un minéral que les minéralogistes appellent *Fluorine*, *spath fluor* et qui est du fluorure de calcium (Fl,Ca). Jusqu'à présent on n'a pas pu en retirer le fluor pour en étudier les propriétés, non que l'extraction du fluor du fluorure de calcium soit difficile, mais parce qu'on n'a pas encore pu fabriquer des vases pour contenir ce corps; le fluor attaque toutes les substances avec lesquelles sont faits les appareils, le verre et tous les métaux même le platine. Cependant l'existence du fluor est certaine, car on peut le faire sortir du spath fluor pour le combiner avec d'autres corps.

Quelques chimistes prétendent avoir isolé le fluor en employant des vases en spath fluor, dans lesquels ils décomposent le fluorure d'argent par un courant de chlore; ils ont obtenu ainsi un gaz incolore qui doit être le fluor mais qu'on n'a pu recueillir.

En tous cas, les analogies qui existent entre les composés du fluor et ceux du chlore, du brôme et de l'iode, nous autorisent à faire dériver la molécule du fluor de celle de l'hydrogène en remplaçant le radical hydrogène par le radical fluor et à la représenter par Fl,Fl.

Poids atomique. — Pour déterminer le poids atomique du fluor, nous partons du fluorure d'hydrogène, gaz analogue au chlorure d'hydrogène et dont la molécule représentant 2 volumes est composée de 1 atome de fluor et 1 atome d'hydrogène. Nous opérons comme pour le chlore. 100 parties de fluorure d'hydrogène renferment :

Fluor	96,41
Hydrogène . . .	3,59
	100,00.

La quantité du fluor qui se combine à 1 atome d'hydrogène ou son poids atomique sera donné par la proportion :

$$96,41 : 3,59 = x : 1$$
$$x = 26,85.$$



CYANOGÈNE. = Cy,Cy = CAz,CAz.

§ 113. Le cyanogène est un radical composé qui renferme 1 atome de carbone et 1 atome d'azote, mais qui joue le rôle de radical simple, on le représente par le symbole $Cy = CAz$. Le cyanogène possède une grande analogie avec le chlore, il forme des composés qui sont isomorphes avec les chlorures, les brômures et les iodures. C'est ainsi qu'il forme avec l'hydrogène un composé analogue au chlorure d'hydrogène.

Pour déterminer sa composition, on introduit, dans un eudiomètre, du cyanogène et un excès d'oxygène, puis on y fait passer une étincelle électrique. On y introduit alors un morceau de phosphore pour absorber l'excès d'oxygène et après cette absorption on mesure les gaz restant qui se composent d'oxyde de carbonyle et d'azote. On absorbe l'oxyde de carbonyle par la potasse et par différence on obtient le volume de ce gaz, ce qui reste est l'azote. On trouve ainsi 2 volumesd'oxyde de carbonyle et 1 vol. d'azote. Les deux volumes du premier représentent 4 volumes de vapeur de carbone ou un atome de carbone. Donc le cyanogène est formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'azote.

§ 114. *Préparation.* — Le cyanogène se forme dans beaucoup de circonstances :

1°. Lorsqu'on calcine une matière organique azotée avec un alcali ou un sel de carbonyle alcalin.

2°. Par l'action de l'air sur un mélange de charbon et d'oxyde de potassium.

3°. Lorsqu'on traite des matières organiques azotées par le potassium.

4°. Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon de bois à la chaleur rouge.

On obtient ainsi des cyanures alcalins. On retire le cyanogène libre des cyanures par divers procédés :

1. On décompose à une température d'environ 300°, dans une cornue en verre, le cyanure de mercuricum bien desséché et exempt d'oxyde. On recueille le gaz sur la cuve à mercure. Le cyanure se décompose en cyanogène et mercure :

$$Cy,Hg + Cy,Hg = Cy,Cy + Hg,Hg.$$

On obtient en outre un léger résidu brun foncé qui a même composition que le cyanogène (CAz) et que l'on a appelé *Paracyanogène.*

2. D'après *Kemp* on prépare encore le cyanogène en distillant, dans une cornue en verre, un mélange intime de 2 parties de cyanure de ferrosum et de potassium privé de son eau et 3 parties de chlorure de mercuricum. Il se produit d'abord du cyanure de mercuricum et un

résidu de couleur foncée qui est un mélange de cyanure de ferrosum et de chlorure de potassium :

$$4\,Cl,Hg \;+\; 2\,Cy^3\begin{cases}Fe\\K^2\end{cases} = 4\,Cy,Hg \;+\; \frac{2\,Cy,Fe}{4\,Cl,K}$$

Chlorure de mercuricum.	Cyanure de ferrosum et de potassium.	Cyanure de mercuricum.	Cyanure de ferrosum, plus chlorure de potassium.

Ensuite le cyanure de mercuricum est décomposé par la chaleur en cyanogène et mercure.

Commé le cyanure de ferrosum dégage toujours do l'azote, Berzélius conseille de remplacer le cyanure do ferrosum et de potassium par du cyanure de potassium. Alors on obtient seulement du cyanure de mercuricum et du chloruro de potassium :

$$Cl,Hg \;+\; Cy,K \;=\; Cy,Hg \;+\; Cl,K.$$

3. Le cyanogène se produit encore lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'oxyde d'oxalyle et d'ammonium (oxalate d'ammoniaque) ou le composé organique appelé oxamide :

$$O^2\begin{cases}C^2O^2\\2\,AzH^4\end{cases} + O^2\begin{cases}C^2O^2\\2\,AzH^4\end{cases} = 2\,Cy,Cy \;+\; 8\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}.$$

Oxyde d'oxalyle et d'ammonium.

$$C^2H^4Az^2O^2 + C^2H^4Az^2O^2 = 2\,CAz,CAz \;+\; 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}.$$

Oxamide.

§ 115. *Propriétés.* — Le cyanogène est un gaz incolore d'une odeur piquante, d'une densité de 1,8064. A une prossion de 4 atmosphères, ou bien à un froid de —25° à —30°, il se liquéfie en un liquide incolore d'une densité de 0,866 et d'un pouvoir réfringent do 1,316. A un froid plus considérable, tel que celui qui est produit par un mélange d'oxyde de carbonyle solide et d'éther, le cyanogène se solidifie en une masse semblable à de la glace qui se fond à — 34°. On peut obtenir le cyanogène liquide en introduisant du cyanure de mercuricum dans une des branches d'un tube en U que l'on ferme ensuite à la lampe. On chauffe légèrement avec une lampe à alcool la branche qui contient le cyanure de mercuricum et l'on refroidit l'autre dans un mélange de glace et de sel marin; le cyanogène, se trouvant emprisonné dans le tube, se liquéfie dans la partie froide.

L'eau dissout 4 1/2 fois son volume de cyanogène et l'alcool 23 fois son volume. Mais la dissolution aqueuse du cyanogène se décomposo à la lumière, elle brunit en déposant des flocons bruns qui sont do l'acide azulmique; l'eau retient en outre (Wœhler) de l'oxyde de carbonyle, du cyanure d'hydrogène, de l'ammoniaque, de l'urée et de l'oxalate d'ammo-

niaque. Ces produits ne se forment pas simultanément, mais successivement ; et leur formation se conçoit si l'on remarque que le cyanogène renferme les éléments de l'oxalate d'ammoniaque moins de l'eau, que l'acide oxalique renferme ceux de l'oxyde de carbonyle, plus ceux de l'acide formique, que l'urée est égale à de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium moins de l'eau et enfin que le cyanure d'hydrogène est égal à du formiate d'ammoniaque moins de l'eau (Gerhardt) :

$$4\ CAz,CAz + 6\ O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \underset{\text{Urée.}}{2\ CH^4Az^2O} + \underset{\text{Cyanure d'hydrogène.}}{4\ CAz,H} + \underset{\text{Oxyde de carbonyle.}}{O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.}$$

$$2\ CAz,CAz + 4\ O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. + 2\ Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 2\ CAz,H.$$

$$CAz,CAz + 4\ O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \underset{\text{Acide oxalique.}}{O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.} + 2\ Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Le cyanogène ne se combine avec l'hydrogène ni par la pression, ni par la chaleur, ni par l'action de l'étincelle électrique ; pour combiner les deux gaz, il faut traiter un cyanure par un acide.

Le chlore sec et le cyanogène ne donnent aucune réaction par leur exposition aux rayons solaires, mais si les gaz sont humides, il se forme un produit huileux souvent mélangé d'une matière solide peu soluble dans l'alcool et l'éther et d'une odeur aromatique. Lorsqu'on traite un cyanure par de l'iode et du brôme, le cyanogène se combine à ces deux corps et avec le brôme il y a dégagement de chaleur.

Le cyanogène est décomposé par une solution d'oxyde de sulfuryle et de manganicum $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\4/3\ Mn\end{matrix}\right.$, on obtient de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mn^2\end{matrix}\right.$ et il se dégage de l'azote et de l'oxyde de carbonyle.

Une solution de chlorure de cuprosum, versée dans du cyanure d'hydrogène, absorbe le cyanogène et il se forme un précipité jaune dont la couleur se modifie rapidement à l'air.

L'oxyde de mercure humide absorbe lentement le cyanogène.

II. DES MÉTAUX NÉGATIFS BIATOMIQUES.

§ 116. Nous appelons ainsi les radicaux négatifs simples qui sont l'équivalent de 2 atomes d'hydrogène. Les métaux négatifs biatomiques dérivent donc de deux molécules d'hydrogène H^2,H^2, en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif. Nous les subdivisons en deux séries, savoir :

A. — La *Série sulfurique;* elle contient l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

B. — La *Série carbonique;* elle renferme le carbone seulement.

A. SÉRIE SULFURIQUE.

§ 117. La première série des métaux négatifs biatomiques comprend donc : l'*Oxygène,* le *Soufre,* le *Sélénium* et le *Tellure.*

Ces quatre corps se ressemblent tellement sous le rapport de leurs caractères chimiques, qu'on peut les ranger à côté l'un de l'autre dans une même série ; c'est ainsi qu'ils forment des composés tout-à-fait analogues sous le rapport de leur mode de formation par double décomposition, à chaque oxyde correspond un sulfure, un séléniure et un tellurure, il suffira de remplacer l'oxygène d'un oxyde par un nombre égal d'atomes de soufre pour obtenir le sulfure correspondant. L'oxygène est gazeux, le soufre, le sélénium et le tellure sont solides, mais par la chaleur ils peuvent se réduire en vapeur. L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure ont une grande affinité pour les autres corps et la combinaison est souvent accompagnée de lumière. C'est ainsi que nous verrons le phosphore, le charbon, le fer, etc., brûler avec un éclat très-vif dans l'oxygène et la vapeur du soufre. Le soufre, le sélénium et le tellure se combinent directement avec l'oxygène; ces corps brûlent dans l'oxygène en donnant lieu à des composés qui ont même formule et mêmes propriétés.

On connaît des composés du soufre avec le sélénium et le tellure.

L'oxygène ne se combine pas directement aux métaux négatifs de la série des chloroïdes; mais le soufre possède, au contraire, une grande affinité pour ces corps, le soufre enflammé continue à brûler dans le chlore avec autant de vivacité que dans l'oxygène.

OXYGÈNE. = O,O.

§ 118. La molécule de l'oxygène dérive du type hydrogène par la substitution du radical oxygène au radical hydrogène, elle est biatomique et est représentée par O,O; elle dérive de H^2,H^2.

Poids atomique de l'oxygène — Nous avons vu § 70 comment on déterminait le poids atomique de l'oxygène en partant de la molécule de l'eau, il est égal à 16.

Préparation. — On retire l'oxygène des oxydes par différents procédés :

1. On place du suroxyde de manganèse dans une cornue en grès C (fig. 8) que l'on chauffe au rouge dans un fourneau à réverbère F, l'oxygène se dégage par un tube en verre *t* adapté à la cornue au moyen d'un bouchon. On recueille le gaz sur la cuve à eau.

Voici la réaction qui s'opère :

$$3\,O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right. = 4\,O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn\end{matrix}\right. + 2\,O,O$$

Suroxyde de manganèse. — Oxyde de manganicum et de manganosum. — 2 molécules d'oygène.

c'est-à-dire que le suroxyde de manganèse se décompose par la chaleur en oxygène qui se dégage et en oxyde de manganicum et de manganosum qui reste dans la cornue.

2. On place de l'oxyde rouge de mercuricum dans une petite cornue en verre C (fig. 9) à laquelle on adapte un tube de dégagement *t*; on chauffe la cornue sur un petit fourneau F avec quelques charbons ardents. L'oxyde de mercuricum se décompose par la chaleur en mercure qui distille et vient se condenser dans le dôme et le col de la cornue, et en oxygène qui se dégage par le tube de dégagement :

$$O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. = 2\,Hg,Hg + O,O$$

Oxyde de mercuricum. — 2 molécules de mercure. — Oxygène.

3. Ce procédé consiste à chauffer légèrement un mélange de suroxyde de manganèse et d'oxyde de sulfuryle. On introduit ce mélange dans un ballon en verre B (fig. 10) que l'on chauffe avec quelques charbons incandescents. On adapte au col du ballon un tube de dégagement qui se rend dans la cuve à eau.

La réaction qui se produit est représentée par l'équation :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right. + 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mn^2\end{matrix}\right. + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{O,O}$$

Suroxyde de manganèse. — Oxyde de sulfuryle et d'hydrogène. — Oxyde de sulfuryle et de manganosum. — Eau plus Oxygène.

On voit donc que l'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle s'échange contre le radical manganosum pour former de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum et du suroxyde d'hydrogène $\left(O\left\{\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right.\right)$; mais aussitôt qu'il est formé, ce dernier se dédouble en eau et oxygène.

4. Ce procédé est employé lorsqu'on veut obtenir de l'oxygène pur et en grande quantité.

Il consiste à chauffer légèrement dans une cornue en verre, soit avec quelques charbons ardents, soit avec une lampe à alcool, de l'oxyde de sesquichloryle et de potassium : (fig. 11)

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. = 2\,Cl,K + 3\,O,O$$

Oxyde de sesquichloryle et de potassium. — Chlorure de potassium.

En présence de la chaleur, ce corps se fond d'abord, puis se décompose en oxygène qui se dégage et en chlorure de potassium qui reste dans la cornue ; au fur et à mesure que sa décomposition avance, ce sel devient de plus en plus pâteux. On doit avoir soin de chauffer avec précaution, car souvent la cornue se brise ; il est bon d'employer une cornue en verre peu fusible ou recouverte d'un lut réfractaire formé d'argile délayée dans l'eau. On conseille aussi pour faciliter sa décomposition, de mélanger l'oxyde de sesquichloryle et de potassium avec un peu de suroxyde de manganèse ou d'oxyde de cupricum.

§ 119. *Propriétés physiques.* — L'oxygène est un gaz permanent, incolore, invisible comme l'air atmosphérique, qui n'a ni odeur, ni saveur. Sa densité d'après Régnault est 1,10563. A la température de 0° et à la pression normale $0^m,76$, 1 litre d'oxygène pèse 1,4298 grammes. L'oxygène réfracte la lumière moins que tous les autres gaz ; son pouvoir réfringent, comparé à celui de l'air, est dans la proportion de 0,86161 à 1. Son calorique spécifique est à celui de l'eau comme 0,242 : 1.

Propriétés chimiques. — L'oxygène se combine directement à presque tous les corps, et cette combinaison est toujours accompagnée de dégagement de chaleur et très-souvent il y a production de lumière ; c'est cette combinaison qui a reçu le nom de *combustion.*

L'oxygène entre pour 1/5 dans l'air atmosphérique, et la combustion des corps dans l'air n'a lieu qu'en vertu de la présence de ce gaz ; c'est aussi le seul gaz propre à la respiration, et c'est lui qui entretient la vie dans l'air. L'action trop énergique de l'oxygène est contrariée, dans l'air, par la présence de l'azote avec lequel il est mélangé. On déduit de là que les corps qui se combinent à l'oxygène de l'air, se combinent avec bien plus d'intensité avec le gaz oxygène pur. On peut le prouver par plusieurs expériences que voici :

Si l'on plonge dans le gaz oxygène une allumette presqu'éteinte, elle s'y rallume immédiatement ; c'est là un caractère pour reconnaître ce gaz.

Si, au moyen d'une petite cuillère rivée à l'extrémité d'un fil de fer, on introduit, dans un flacon rempli d'oxygène, un charbon présentant encore quelques points en ignition, il s'y rallume et y brûle avec vivacité. (fig. 12).

Si l'on remplace le charbon par un morceau de soufre ou de phosphore enflammé, on voit ces deux corps y brûler avec une très-grande clarté ; le phosphore produit une lumière tellement vive que l'œil ne peut en supporter l'éclat.

Le fer peut aussi brûler dans l'oxygène si on le chauffe suffisamment

au préalable. Ainsi, un fil de fer très-fin et pur, contourné en spirale (fig. 13) et portant à son extrémité un morceau d'amadou allumé, étant plongé dans un flacon d'oxygène, s'allume aussitôt et brûle avec un éclat très-vif en projettant des étincelles. Il se dégage une chaleur très-forte, il se forme de l'oxyde de ferricum en globules incandescents lesquels, en tombant au fond du flacon, le casseraient inévitablement si l'on n'avait pas le soin d'y laisser un peu d'eau pour les éteindre.

L'hydrogène ne se combine pas avec l'oxygène à la température ordinaire, on a même soumis un mélange des deux gaz à une pression de 100 atmosphères sans résultat. Mais la combinaison s'opère à une température de 400° à 500°; si l'on approche un corps enflammé du goulot d'un flacon renfermant un mélange de 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène, la combinaison s'opère avec une forte détonation. Le même phénomène se produit lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans le mélange; on se sert, à cet effet, d'un ballon A (fig. 14) fermé par un bouchon à travers lequel passent 2 fils de fer que l'on fait communiquer avec les 2 pôles d'une pile. La détonation qui se produit n'est pas due à l'action chimique, c'est là un phénomène physique; le résultat de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène est de la vapeur d'eau, celle-ci en se condensant produit un vide dans le flacon et c'est la rentrée subite de l'air dans celui-ci qui produit l'explosion. Ce mélange d'hydrogène et d'oxygène est appelé *mélange détonant*.

On peut cependant opérer la combinaison de ces deux gaz sans produire de détonation, en faisant arriver les deux gaz par deux tubes *t* et *t'* (fig. 15) communiquant respectivement l'un *t* avec un gazomètre contenant de l'oxygène et l'autre *t'* avec un gazomètre renfermant de l'hydrogène et on règle l'arrivée des deux gaz de manière qu'ils soient dans les proportions strictement nécessaires pour se combiner. L'oxygène et l'hydrogène se réunissent dans un tube en laiton T sur lequel est vissé un bout de chalumeau *o*, à l'extrémité duquel on enflamme le mélange. La chaleur qui résulte de cette combinaison est excessivement élevée, elle est assez forte pour fondre le fer, le platine. Si l'on dirige la flamme sur un bâton de chaux, celui-ci devient blanc de feu et produit un éclat des plus vif, qui a reçu le nom de *lumière de Drummond*. Cet appareil a reçu le nom de *chalumeau à gaz oxygène et hydrogène*. Mais si la compression des deux gaz, au lieu d'être opérée avec lenteur au moyen de deux gazomètres, est faite brusquement avec une pompe foulante, il se dégage une chaleur suffisante pour enflammer le gaz qui brûle alors avec détonation et brise le vase dans lequel on opère la pression.

Il n'y a pas non plus détonation, quand l'hydrogène est à l'état du courant. Pour le prouver, on introduit dans un flacon A (fig. 16) les

matières nécessaires pour produire de l'hydrogène et on y adapte un bouchon traversé par un tube effilé par lequel le gaz se dégage. Si l'on enflamme l'hydrogène, il brûle alors avec une flamme éclairant très-faiblement. Il faut avoir soin avant de l'enflammer d'attendre que l'air soit expulsé du flacon, sans quoi le feu se communiquerait au mélange détonant d'hydrogène et d'air contenu dans le vase et celui-ci volerait en éclats. Cet appareil est la *lampe philosophique*.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène n'est pas seulement produite par la chaleur, elle peut encore être opérée par le simple contact de certains corps sans que ceux-ci subissent la moindre altération. Lorsqu'un corps détermine ainsi des combinaisons, les chimistes disent qu'il agit par *force catalytique*. L'éponge de platine possède cette propriété ; si l'on projette un morceau de platine spongieux dans une cloche renfermant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, les deux gaz se combinent avec explosion. On a utilisé cette propriété pour la construction d'un briquet à gaz hydrogène. Il se compose d'un vase V (fig. 17) dans lequel on place de l'eau et de l'oxyde de sulfuryle ; dans ce vase on plonge une petite cloche en verre C dans laquelle est suspendue un morceau de zinc Z ; l'hydrogène formé se dégage par l'extrémité effilée *o* sur l'éponge de platine P ; celleci rougit et acquiert assez de chaleur pour enflammer l'hydrogène et par suite une lampe à alcool L placée en avant.

Le palladium, le rhodium, l'or, le nickel, le charbon et la pierre-ponce possèdent aussi cette propriété, mais ils ne la possèdent pas au même degré que le platine. Ainsi, l'or, le nickel et l'osmium déterminent la combinaison à la température ordinaire, mais sans rougir, à moins qu'ils ne soient échauffés à un certain degré. Le charbon, la pierre-ponce, n'opèrent la combinaison que pour autant qu'ils soient échauffés, mais à une température qui ne dépasse pas 300 à 350 degrés, et encore ils le font sans rougir et sans enflammer le gaz.

Le chlore ne se combine pas directement à l'oxygène ; pour opérer cette combinaison il faut avoir recours à des moyens chimiques ; par exemple, en faisant réagir le gaz chlore sur une dissolution concentrée d'oxyde de potassium, il se produit alors du chlorure de potassium et de l'oxyde de sesquichloryle et de potassium :

$$3\,Cl,Cl \quad + \quad 3\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} \quad = \quad 5\,Cl,K \quad + \quad O\begin{cases}ClO^3\\K\end{cases}$$

Chlore.	Oxyde de potassium.	Chlorure de potassium.	Oxyde de sesquichloryle et de potassium.

Le brôme ne se combine à l'oxygène que dans les mêmes circonstances ; ainsi, si l'on verse du brôme dans une dissolution concentrée de potasse, on obtient :

$$3\,Br,Br \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \;=\; 5\,Br,K \;+\; O\left\{\begin{matrix}BrO^3\\K\end{matrix}\right.$$

Brômure de potassium. — Oxyde de sesqui-brômyle et de potas.

L'iode se comporte de la même manière ; cependant il se distingue du brôme et du chlore, en ce qu'il forme de l'oxyde de sesquiodyle lorsqu'on le traite par un corps oxydant comme l'oxyde de nitryle.

Le cyanogène se combine directement à l'oxygène; si l'on met le feu ou si l'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange de cyanogène et d'oxygène, il s'enflamme avec détonation. Le cyanogène à l'état du courant, s'enflamme et brûle dans l'air avec une flamme pourpre. Le résultat de cette combustion est de l'azote et de l'oxyde de carbonyle. Le cyanogène est d'abord décomposé en ces éléments par la chaleur :

$$CAz \;+\; CAz \;=\; Az,Az \;+\; C,C.$$

Ensuite l'oxygène s'unit au carbone pour former de l'oxyde de carnyle :

$$2\,C,C + 4\,O,O = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$$

§ 120. *Gazomètre.* — Cet appareil est employé, lorsqu'on veut recueillir une grande quantité de gaz. Il se compose d'un vase cylindrique en cuivre A (fig. 18) surmonté d'une cuvette C supportée par cinq colonnes dont deux, *a* et *b* sont creuses et munies de robinets. Le tube *a* débouche à la partie supérieure du vase A, tandis que le tube *b* va jusqu'au fond. En *c* se trouve une tubulure munie d'un robinet, et en *d* un tube recourbé qu'on peut fermé au moyen d'une vis K.

On ferme d'abord le tube *d* et le robinet *c,* on ouvre les robinets *a* et *b.* On remplit d'eau la cuvette C, l'eau s'écoule dans le vase par le tube *b,* et l'air de l'appareil s'échappe par le tube *a.* Quand le vase A est rempli d'eau, on ferme les robinets *a* et *b.*

Pour remplir le gazomètre de gaz, on débouche la tubulure *d,* l'eau ne peut s'en écouler en vertu de la pression de l'air; on y introduit le bout du tube de dégagement; à mesure que le gaz remplit l'appareil, l'eau s'en écoule par la tubulure *d.* Un indicateur en verre *g h* placé sur le côté indique constamment le niveau de l'eau. Quand l'appareil est rempli de gaz, on ferme la tubulure *d.*

Quand on veut en retirer du gaz, on remplit d'eau la cuvette C et on retourne une cloche pleine d'eau sur le tube *a;* on ouvre alors les robinets *a* et *b,* l'eau tombe dans le vase A par le tube *b* et en chasse par le tube *a* le gaz qui vient remplir la cloche. Si l'on veut obtenir un courant continu de gaz, on opère de la même manière, sauf que l'on

ferme le robinet *a* et qu'on ouvre le robinet *c*, le gaz s'échappe alors continuellement par le tube *c* chassé par l'eau de la cuvette qui tombe dans le vase A par le tube *b*.

SOUFRE. = S,S.

§ 121. La molécule du soufre est représentée par S,S; elle dérive du type hydrogène, par la substitution du radical soufre au radical hydrogène; elle est biatomique car le radical soufre S est l'équivalent de H^2, et elle dérive par conséquent de 2 molécules d'hydrogène 2 H,H ou H^2,H^2.

Poids atomique. — Le poids atomique du soufre est 32,12; nous l'avons déterminé au § 71.

Propriétés physiques. — Le soufre est solide à la température ordinaire, liquide à une température supérieure à 111°; et à 460° il se réduit en vapeur.

Le soufre nous présente un bel exemple de dimorphisme, il peut affecter deux formes cristallines tout-à-fait différentes.

Lorsqu'on dissout à froid du soufre dans du sulfure de sulfocarbonyle, et qu'on laisse évaporer lentement la dissolution à l'air, le soufre se dépose en beaux cristaux octaëdriques; nous appellerons cette variété *Soufre octaëdrique.*

Au contraire, si l'on fond du soufre dans un creuset en terre réfractaire, si on le laisse refroidir lentement, alors si l'on perce la croute solide qui s'est formée et que l'on décante le soufre liquide resté au fond du creuset, on aperçoit dans ce dernier de belles aiguilles prismatiques et transparentes; nous appellerons cette seconde variété *Soufre prismatique.* Mais par le refroidissement, ces aiguilles perdent leur transparence, deviennent opaques, elles se fendillent et si l'on examine le phénomène à la loupe, on remarque que les prismes se transforment en octaëdres; c'est-à-dire que le soufre prismatique se transforme en soufre octaëdrique. Enfin, lorsqu'on fond le soufre et qu'on le refroidit brusquement en le coulant dans l'eau froide, on obtient une substance brune, molle, élastique, qui peut servir à prendre des empreintes; mais au bout de quelques jours cette substance redevient dure, cassante. C'est là une troisième variété de soufre que nous appellerons *Soufre amorphe.*

Sous ces trois variétés le soufre présente des propriétés physiques tout-à-fait différentes, c'est ainsi que, d'après Régnault, la densité du soufre octaëdrique est 2,07; celle du soufre prismatique 1,982, et la densité du soufre mou 1,987. Ce dernier possède aussi un calorique spécifique plus grand que celui du soufre ordinaire.

Le soufre est jaune verdâtre, il est insipide et inodore, mais par le frottement il acquiert une odeur particulière. Le soufre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, c'est pourquoi il est très-difficile de le pulvériser dans un mortier, par le frottement les particules s'électrisent et s'accollent les unes aux autres, on est obligé pour éviter cet inconvénient d'y ajouter un peu d'eau ; il prend par le frottement l'électricité négative. Le soufre est très-fragile, c'est ainsi qu'un bâton de soufre que l'on tient à la main fait entendre un craquement tout particulier en se fendillant.

Si l'on soumet le soufre à l'action de la chaleur, il donne lieu à des phénomènes très-curieux : Lorsqu'on chauffe du soufre dans un vase à une température de 111°, il se fond en un liquide limpide, transparent, d'une couleur jaune serin, et qui cristallise par refroidissement en aiguilles prismatiques. Si l'on élève graduellement la température, on remarque qu'entre 140° et 150° il fonce de couleur, il devient brun et il ne coule plus que très-difficilement. A 200°, le thermomètre y reste stationnaire, alors le soufre a complètement changé de nature, il est devenu tellement visqueux qu'on peut retourner le vase sans qu'il s'en écoule. Enfin à 400° le soufre redevient liquide, en conservant sa couleur brune, à cette température il entre en ébullition, il se réduit en vapeur et peut être distillé, il suffira pour cela de recueillir les vapeurs dans un récipient Si on laisse refrodir le soufre il repassera successivement par tous les états que nous venons d'examiner.

Lorsqu'on fond du soufre à 111° et qu'on le laisse refroidir, on remarque que le soufre passe brusquement de l'état liquide à l'état solide, c'est cette circonstance qui contribue favorablement à la cristallisation du soufre.

La densité de la vapeur de soufre est 6,617 d'après Dumas et 6,654 d'après Régnault. Le soufre est soluble dans le sulfure de sulfocarbonyle, le chlorure de soufre, l'huile de naphte, les huiles grasses, l'alcool et l'éther.

Propriétés chimiques. — L'oxygène ne réagit pas sur le soufre à la température ordinaire, mais si l'on chauffe du soufre dans ce gaz ou à l'air, à 150° il brûle avec une flamme bleue, en donnant un gaz d'une odeur suffocante qui est l'oxyde de bisulfuryle. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$4\,O,O \;+\; 2\,S,S \;=\; 2\,O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases}$$

Oxygène. Soufre. Oxyde de bisulfuryle.

La double décomposition a donc lieu entre 4 molécules d'oxygène et 2 molécules de soufre, pour former 2 molécules d'oxyde de bisulfuryle.

Un morceau de soufre, une fois enflammé, brûle jusqu'au bout.

Le soufre se rapproche beaucoup de l'oxygène par la manière dont il se comporte avec les autres corps ; c'est ainsi qu'il possède une grande affinité pour les métaux, qui brûlent dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène. Si l'on projette de la limaille de cuivre dans un ballon où l'on réduit du soufre en vapeur, elle y brûle avec une flamme rouge pourpre. Si l'on fond du soufre dans un canon de fusil fermé à ses deux extrémités, la vapeur du soufre s'échappera par le trou de la lumière laissée ouverte sous forme d'un jet enflammé ; si l'on introduit une spirale de fer dans ce jet de vapeur, elle y brûle comme dans l'oxygène. Le soufre ne se combine pas directement avec l'hydrogène, mais par voie indirecte il forme avec lui un composé analogue à l'eau par sa composition et qui en dérive en remplaçant l'oxygène par une quantité équivalente de soufre ; c'est le sulfure d'hydrogène $S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

Le soufre possède une grande affinité pour le chlore, le brôme et l'iode. Le soufre brûle dans le chlore et la vapeur de brôme aussi bien que dans l'air atmosphérique. La combinaison du soufre avec le chlore a même lieu à la température ordinaire ; si l'on fait arriver un courant de chlore sur des fleurs de soufre bien sèches, le soufre se ramollit et finit par se transformer en chlorure liquide, la masse s'échauffe considérablement. Il ne se combine pas directement avec le cyanogène, on peut chauffer du soufre dans ce gaz sans résultat ; mais une chaleur modérée suffit pour déterminer la combinaison du soufre avec le brôme et l'iode.

§ 122. *Etat naturel.* — Le soufre est très-répandu dans la nature, soit isolé, soit en combinaison avec les métaux. On le trouve à l'état natif quelquefois pur et cristallisé en octaëdres opaques ; d'autres fois en masse le plus souvent mélangé de matières terreuses. Il constitue des dépôts considérables près des cratères des volcans, ces dépôts sont appelés *Solfatares ;* les plus importants sont ceux de l'Etna, de Naples, de l'Islande et de la Guadeloupe.

On rencontre aussi le soufre en Belgique, mais en petite quantité dans les filons métallifères du terrain anthraxifère ; on le trouve en cristaux rhomboëdriques dans les géodes de limonite (oxyde de ferricum et d'hydrogène) près de Namur, il provient de la décomposition du sulfure de fer. On a aussi trouvé du soufre grenu, terreux et pulvérulent dans les mines zincifères des bords de la Meuse.

Extraction du soufre. — Le soufre nous vient en très-grande partie de la Sicile, où les minerais de soufre sont très-riches et en contiennent de 30 à 50 pour 100. Pour en retirer le soufre on soumet ces

minérais à la distillation, le soufre seul se volatilise et on en condense la vapeur ; ou bien on les fond dans une chaudière, les matières étrangères plus pesantes tombent au fond de la chaudière, les matières plus légères surnagent et on les écume. Le soufre ainsi obtenu est livré au commerce sous le nom de *soufre brut;* pour le purifier on le raffine. Le raffinage du soufre consiste en une distillation dans des cylindres en fonte, on reçoit la vapeur dans une grande chambre en maçonnerie ; si la température de la chambre est assez basse, la vapeur du soufre vient se condenser sur les parois sous forme de poudre à laquelle on donne le nom de *fleurs de soufre*. Si, au contraire, la température de la chambre dépasse 111°, la vapeur de soufre se condense en un liquide que l'on coule dans des moules et on obtient ainsi le *soufre en bâton*.

Usages. — Le soufre est très-employé dans l'industrie ; il sert à fabriquer la poudre à canon, l'oxyde de bisulfuryle pour le blanchiment de la laine et de la soie ou pour la préparation de l'oxyde de sulfuryle. On emploie encore le soufre dans la fabrication des allumettes. Les monteurs mécaniciens s'en servent pour préparer le mastic de fer dont ils font les joints des tuyaux à vapeur.

SÉLÉNIUM. = Se,Se.

§ 123. La molécule du sélénium dérive du type hydrogène en substituant à l'hydrogène le radical sélénium, elle est donc représentée par la formule Se,Se ; comme la molécule du soufre, elle est biatomique et elle dérive de H^2,H^2.

Poids atomique. — Le sélénium est isomorphe avec le soufre, et la valeur de son poids atomique se détermine de la même manière. Il donne un composé analogue au sulfure d'hydrogène et qui, comme lui, dérive du type eau en substituant un atome de sélénium à un atome d'oxygène ; la molécule du séléniure d'hydrogène représentant 2 volumes contient donc 1 atome de sélénium et 2 atomes d'hydrogène. Or 100 parties de séléniure d'hydrogène renferment :

Sélénium . . .	97,56
Hydrogène . . .	2,44
	100,00.

Le poids atomique du sélénium sera donné par la proportion :

$$97,56 : 2,44 = x : 2$$
$$x = 79,96.$$

Propriétés physiques. — Le sélénium est un corps solide, d'un brun foncé présentant un éclat brillant, et qui présente beaucoup d'analogies avec le soufre. Comme lui il peut se présenter sous deux états ; ainsi sa cassure est vitreuse ou grenue suivant qu'après sa fusion il a été refroidi

lentement ou brusquement. Sous ces 2 états il possède des densités différentes ; la densité du sélénium vitreux est 4,28 ; la densité du sélénium grenu est 4,80. Le sélénium vitreux est opaque, cependant il peut être transparent sur les bords : il est noir, brillant sans aucun aspect métallique. Le sélénium grenu est gris bleuâtre avec l'éclat métallique, il se laisse applatir un peu sous le marteau. La poudre du sélénium est rouge. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il est peu dur, cassant, facile à réduire en poudre. Le sélénium est insoluble dans l'eau, mais il se dissout sans altération dans l'oxyde de sulfuryle, la dissolution est rouge et l'eau le précipite en poudre rouge de cette dissolution ; il se dissout à chaud dans le sulfure de sulfocarbonyle et il cristallise en prismes rhomboïdaux par le refroidissement. Le sélénium se fond vers 250°, et il se réduit en vapeur à 700° environ. Le sélénium se distingue du soufre en ce qu'il ne passe pas brusquement de l'état liquide à l'état solide, il devient d'abord visqueux et peut alors être tiré en fils ; c'est cette circonstance qui est cause qu'il ne peut pas cristalliser comme le soufre par voie de fusion. Le sélénium fondu est d'un brun très-foncé, sa vapeur est jaune. Le sélénium n'a ni odeur, ni saveur.

Propriétés chimiques. — Comme le soufre, il fait la double décomposition avec l'oxygène à l'aide de la chaleur, mais il est moins combustible que le soufre, c'est ainsi qu'on peut le chauffer et le réduire en vapeur sans qu'il s'enflamme. Mais si l'on fait arriver un courant d'oxygène sur du sélénium fondu, il brûle avec une flamme bleuâtre en répandant une odeur fétide de chou pourri et en donnant un composé analogue à l'oxyde de bisulfuryle et qui est l'oxyde de bisélényle. Il forme avec l'hydrogène une combinaison analogue à celle que forme le soufre, c'est le séléniure d'hydrogène $Se\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, mais les deux corps ne se combinent qu'à l'état naissant.

Comme le soufre, il se combine directement au chlore, au brôme, et à l'iode ; la combinaison à lieu même à froid ; si l'on fait paser un courant de chlore sur du sélénium, il s'échauffe, il entre en fusion et se convertit en un chlorure liquide, brun ; et à mesure que le chlore continue à arriver, il se transforme en un autre chlorure solide blanc. Si l'on fait tomber par petites portions du sélénium dans le brôme, la combinaison se fait avec violence et dégagement de chaleur.

Le sélénium peut se combiner au soufre par la fusion, pour former des sulfures de sélénium dont on ne connaît pas bien la composition.

Etat naturel. — On rencontre le sélénium dans la nature combiné au plomb, constituant le séléniure de plomb.

Préparation. — Pour préparer le sélénium, on chauffe le séléniure de plomb avec un poids égal d'oxyde de carbonyle et de potassium et do charbon ; il se formo du séléniure de potassium qu'on traite par l'eau pour le dissoudre, ct on filtre. On abandonne la liqueur filtrée au contact de l'air pendant quelque temps et le sélénium se précipite.

TELLURE. = Te,Te.

§ 124. La molécule du tellure dérive du type hydrogène par la substitution du radical tellure au radical hydrogène, sa formule est Te,Te ; elle est biatomique comme celle de l'oxygène, du soufre, du sélénium.

Poids atomique. — On détermine le poids atomique du tellure comme celui du soufre et du sélénium au moyen de la molécule du tellurure d'hydrogène qui dérive du type eau par la substitution de 1 atome de tellure à 1 atome d'oxygène.

100 parties de tellurure d'hydrogène renferment :

Telluro . . .	98,458
Hydrogène . .	1,542
	100,000.

98,558 : 1,542 = x : 2,

Poids atomique du tellure x = 127,70.

Propriétés physiques. — Le tellure est un corps solide blanc d'argent, d'un brillant métallique; sa densité est 6,26. Le tellure est cassant et peut être pulvérisé. Il fond au rouge sombre, et par un refroidissement lent il cristallise en aiguilles ou en lamelles. A la chaleur rouge, il se volatilise et peut distiller. Il est bon conducteur du calorique et de l'électricité.

Propriétés chimiques. — Il se comporte comme le soufre et le sélénium avec l'oxygène. Quand on le chauffe au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue en donnant un composé d'une odeur désagréable, analogue à l'oxyde de bisulfuryle et de bisélényle et qui est l'oxyde de bitelluryle. Le tellure se comporte comme le soufre avec l'hydrogène, le chlore, le brôme, l'iode et les autres métaux, et il forme avec ces corps des composés analogues à ceux que forme le soufre. Il se combine directement au soufre par voie de fusion.

Le tellure est insoluble dans l'eau, mais il se dissout sans altération dans l'oxyde de sulfuryle et la dissolution possède une belle couleur rouge. A une température élevée, il s'y dissout en s'oxydant, il se dégage de l'oxydo de bisulfuryle et la dissolution est incolore.

Etat naturel. — Le tellure est très-rare, on le trouve dans les minérais d'argent, d'or, de plomb et de bismuth en combinaison avec ces métaux.

Préparation. — Le tellure s'extrait plus facilement du tellure de bismuth ; on le chauffe au blanc avec un poids égal de charbon et d'oxyde de carbonyle et de potassium. On reprend la masse par l'eau qui dissout le tellure à l'état de tellurure de potassium tandis que le bismuth et le charbon restent indissout. On abandonne la dissolution à l'air, le tellure se précipite.

OZONE.

§ 125. Nous venons de voir que le soufre et le sélénium possédaient plusieurs états allotropiques ; en 1841, Schaumbein découvrit un second état allotropique de l'oxygène qui fut désigné sous le nom d'*ozone* et qui jouit d'autres propriétés que l'oxygène. L'ozone est incolore, possède une odeur piquante, donnant lieu à des nausées. C'est un oxydant bien plus puissant que l'oxygène, et il agit sur beaucoup de corps qui résistent à l'action de ce dernier ou du moins qui demandent l'aide de la chaleur. Ainsi à une température de 15° il décompose l'ammoniaque, il chasse l'iode de l'iodure de potassium et le chlore du chlorure d'hydrogène. Mais à une température de 75° l'ozone est détruit et redevient de l'oxygène.

L'azone prend naissance :

1°. Lorsqu'on fait passer une série d'étincelles électriques dans l'oxygène.

2°. Lorsque l'eau, pure ou tenant en dissolution certains acides, est décomposée par la pile.

3°. Quand certains corps, tel que le phosphore, s'oxydent à l'air à 15°.

4°. En faisant réagir à une basse température l'oxyde de sulfuryle et de potassium sur le suroxyde de baryum.

B. SÉRIE CARBONIQUE.

§ 126. La série carbonique ne renferme qu'un seul corps qui est le *carbone*.

CARBONE. = C,C.

§ 127. La molécule du carbone dérive du type hydrogène en substituant le radical carbone au radical hydrogène ; elle est biatomique et elle dérive de 2 molécules d'hydrogène H^2,H^2 ; sa formule est donc : C,C.

Poids atomique. — Nous avons déterminé au § 74 le poids atomique du carbone que nous avons trouvé être 12.

Propriétés physiques. — Le carbone se présente sous un très-grand nombre de variétés qui sont :

Le diamant ou carbone pur, cristallisé.
Le graphite.
L'anthracite.
La houille.
Le lignite.
La tourbe.
Le coke.
Le charbon de bois.
Le noir de fumée.
Le noir animal.

Toutes ces variétés de carbone diffèrent considérablement sous le rapport de leurs propriétés physiques, mais leurs propriétés chimiques sont les mêmes. Nous allons donc examiner les propriétés physiques de chacune d'elles, puis nous verrons les propriétés chimiques communes à toutes les espèces de carbone.

DIAMANT.

§ 128. Le diamant est du carbone pur, cristallisé. Les diamants ne se rencontrent pas dans leur gite originaire, on les trouve dans les terrains de transport, ce sont des débris de roches anciennes qui ont été transportés par les eaux et déposés dans les vallées; pour en retirer les diamants il faut laver et trier ces dépôts avec beaucoup de soin car les diamants y sont très-rares. Les principaux dépôts diamantifères se trouvent au Brésil, dans l'Inde et sur la côte occidentale des monts Oural. Le diamant se rencontre le plus souvent cristallisé en octaèdres dont les faces sont très-rarement planes, elles sont ordinairement convexes (fig. 19) et circonscrites par des arêtes courbes; il se présente aussi quelquefois sous la forme d'un solide à 48 faces.

Quand le diamant est pur, il est limpide, incolore; mais on le rencontre quelquefois coloré par des matières étrangères en jaune, brun noirâtre, rose ou bleu et même en vert. Le plus souvent, il est recouvert d'une croute opaque, ce qui le fait distinguer difficilement.

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse, il raye tous les autres corps, c'est ce qui le fait employer par les vitriers pour couper le verre, on remarque que c'est le diamant à arêtes courbes qui coupe le verre, celui à arêtes droites ne fait que le rayer. C'est cette dureté du diamant qui fait qu'on ne peut le tailler qu'avec sa propre poussière; on se sert à cet effet des diamants bruts sphéroïdaux qui n'ont pu être taillés par aucun procédé; on les pulvérise dans un mortier en acier.

La densité du diamant est de 3,55, elle est supérieure à celle de tous les autres charbons; son calorique spécifique est 0,14687.

Le diamant est fixe, infusible aux feux les plus violents de nos forges; il est mauvais conducteur du calorique et de l'électricité. Quand on le soumet à l'action des rayons solaires, il acquiert la propriété de devenir lumineux dans l'obscurité. Le diamant ne condense pas les gaz comme le font certains charbons.

On n'a pu rien savoir sur la formation du diamant. On sait seulement que c'est du carbone pur, cristallisé, mais tous les essais faits jusqu'aujourd'hui pour opérer la cristallisation artificielle du carbone ont échoué. Le carbone étant fixe et infusible aux plus hautes températures que nous puissions produire, on ne peut songer à faire cristalliser le charbon par voie de fusion. Du reste il est un fait qui prouve que la cristallisation n'a pas été obtenue par ce procédé et que ce n'est pas en soumettant le carbone à une haute température qu'on peut obtenir le diamant; si l'on soumet le diamant à l'action d'une forte chaleur produite par une pile énergique, il devient incandescent et si on l'examine à travers un verre noirci, on remarque qu'il se ramollit, qu'il se boursoufle. Après le refroidissement le diamant est devenu noir, métallique, friable, il s'est transformé en graphite. On ne peut pas non plus faire cristalliser le carbone par voie de dissolution, car on ne connaît jusqu'aujourd'hui aucun dissolvant du carbone. Certaines fontes peuvent, à une haute température, dissoudre du carbone qu'elles abandonnent par un refroidissement lent, mais les cristaux ainsi obtenus sont noirs, brillants, ce sont des cristaux de graphite. Au reste cette formation dérive encore du fait énoncé tantôt qu'à une haute température le diamant devient graphite. C'est là un phénomène commun à tous les charbons; à une haute température, il se transforment tous en graphite.

GRAPHITE.

§ 129. On le nomme aussi plombagine, mine de plomb. Le graphite se rencontre dans la nature, dans les terrains anciens, en couches peu puissantes et en masse d'un gris de plomb, possédant un brillant métallique; ou bien cristallisé en lamelles hexagonales. C'est du carbone pur, mais qui a cristallisé dans des circonstances tout autres que le diamant. Le graphite a pu être formé par la décomposition de végétaux comme la houille et le lignite, car il contient des empreintes végétales; mais il a pu aussi être formé par voie sèche.

Le graphite est très-tendre, il se laisse couper au couteau; il est doux au toucher, il laisse sur le papier une trace grisâtre ce qui le fait employer pour la fabrication des crayons, il tache les doigts.

La densité du graphite est de 2,20; son calorique spécifique est 0,201.

Tous les charbons, soumis à une haute température se transforment en graphite.

Le graphite se forme artificiellement quand on laisse refroidir lentement certaines fontes en fusion ; on les dissout alors dans un mélange de chlorure d hydrogène et d'oxyde de nitryle, et il reste en suspension dans la liqueur des petites paillettes cristallines de graphite.

ANTHRACITE.

§ 130. L'anthracite est une variété de houille très-riche en carbone et qui est de formation plus ancienne que la houille; on ne le trouve pas cristallisé, mais en masse à texture compacte, à cassure conchoïdale; d'une couleur d'un beau noir foncé avec une teinte grisâtre et d'un éclat demi-métallique. Sa densité est de 1,8. L'anthracite est un charbon très-maigre qui donne par la distillation en vase clos, des traces d'huile empyreumatique et de l'eau que l'on ne peut lui enlever en totalité par sa dessication à 100°. L'anthracite brûle très-difficilement, pour s'enflammer il faut qu'il soit en grande masse et qu'il ait été échauffé graduellement; sans cette précaution il décrépite, il ne produit qu'une flamme très-faible bleuâtre et qui disparaît promptement. Le pouvoir calorique de l'anthracite est très-considérable, mais on ne peut employer dans les hauts-fourneaux que la variété qui ne décrépite pas au feu.

HOUILLE.

§ 131. La houille est de formation plus moderne que l'anthracite, elle constitue de grands dépôts en couches d'une puissance qui varie depuis 10 centimètres jusqu'à 2^{m},50 à 3^{m}; ces couches sont accompagnées de schistes argileux, bitumineux qui constituent le terrain houiller.

La houille ne cristallise pas non plus, on la rencontre en masse amorphe, d'un noir plus ou moins brillant, peu dure; sa cassure est conchoïdale ou lamelleuse; sa densité varie de 1,19 à 1,60. La composition de la houille est très-variable, elle contient du carbone, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote. Quand on soumet la houille à la distillation en vase clos, on obtient différentes espèces de produits, savoir :

1°. Des huiles empyreumatiques, du goudron et de l'eau.

2°. Des produits ammoniacaux qui consistent en sulfure d'ammonium hydraté, de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium, de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, du chlorure d'ammonium, etc.

3°. Des produits gazeux qui sont : des carbures d'hydrogène, de l'hydrogène, du carbonyle CO,CO , de l'azote, de l'air et des huiles. Ce sont ces produits qui constituent le gaz d'éclairage.

Il reste pour résidu un produit solide appelé coke.

La houille est peu hygrométrique, elle renferme une certaine quantité d'eau qu'elle abandonne par la chaleur, mais qu'elle reprend par son exposition à l'air. On remarque cet effet dans les houilles sèches d'avantage que dans les houilles à flamme et grasses. Quand on chauffe les houilles au contact de l'air, elles brûlent avec une flamme jaunâtre, fuligineuse, et il reste pour résidu du coke qui continue à brûler. Les houilles brûlent différemment suivant los quantités d'huiles empyreumatiques et de produits gazeux qu'elles renferment. Les unes se ramolissent et s'arrondissent sur les angles, leurs morceaux se soudent mais on peut encore les distingner ; d'autres se fondent entièrement, les morceaux se boursoufflent et se soudent pour donner une masse informe dans laquelle on ne distingue plus les morceaux ; enfin il y a des houilles qui ne se déforment pas, qui se fendillent et qui laissent un résidu charbonneux pulvérulent. Ces propriétés ont fait diviser les houilles en deux grandes catégories :

1°. Les *houilles grasses* qui se déforment par la chaleur.

2°. Les *houilles maigres* qui ne se déforment pas par la chaleur.

1°. *Houilles grasses.* — On a subdivisé ces houilles en 3 classes :

a. — Les *houilles maréchales* qui sont noires, qui ont un éclat gras, elles sont très-fragiles et se divisent en petits fragments. Par la chaleur, ellos se boursoufflent, se fondent, c'est pourquoi elles ne conviennent pas pour brûler sur la grille, parce que les morceaux, en se soudant, interceptent le courant d'air et les grilles se brûlent. Elles sont très-recherchées pour les forges ; elles donnent, par la distillation, beaucoup d'huiles empyreumatiques et un coke brillant mais très-léger.

b. — Les *houilles grasses* et *dures* qui sont moins fusibles que les précédentes, donnent moins d'huiles empyreumatiques et un coke boursoufflé, argentin plus lourd que celui de la houille maréchale, elles rendent environ 75 pour cent de coke. On les emploie pour les opérations métallurgiques et pour la fabrication du coke.

c. — Les *houilles grasses à longue flamme.* — Ces houilles sont moins collantes encore, elles donnent un coke boursoufflé dans lequel on reconnaît les fragments qui l'ont formé, elles rendent environ 60 pour cent de coke. On emploie ces houilles pour les fourneaux à réverbère et pour la fabrication du gaz d'éclairage.

2°. *Houilles maigres.* — Elles donnent à la distillation peu d'huile empyreumatique et peu de produits gazeux éclairants ; on les a divisés en deux classes :

a. — Les *houilles maigres à longue flamme.* — Ces houilles donnent un coke fritté dans lequel les morceaux ont peu d'adhérence entr'eux ; elles sont très-bonnes pour les grilles, elles donnent une flamme longue

mais de peu de durée.

b. — Les *houilles maigres sans flamme.* — Lorsqu'on soumet ces houilles à la calcination, elles ne changent pas d'aspect, les fragments conservent leurs arêtes et ne s'agglutinent pas. On s'en sert pour faire des boulettes pour les foyers domestiques et pour fabriquer des combustibles artificielles.

On appelle pouvoir calorifique de la houille, le nombre de kilogrammes d'eau que 1 kilogr. de houille peut élever de un degré de température ; ce pouvoir calorique varie entre 6000 et 7000.

LIGNITE.

§ 132. On rencontre le lignite dans les terrains secondaires et tertiaires surtout, il est de formation plus récente que la houille ; on connalt plusieurs variétés de lignite, ce sont :

a. — Le *lignite organoïde.* — Ce lignite à l'aspect du bois, il a une couleur brune, il abandonne 1/5 de son poids d'eau à 100° qu'il reprend par son exposition à l'air; il donne, à la distillation, moins d'eau et d'acide que le bois, mais il donne plus d'esprit de bois. A l'inspection de ce lignite, il est aisé de reconnaltre que ce combustible est de formation végétale; les végétaux, par leur décomposition partielle, donnent d'abord du terreau, au fur et à mesure que leur décomposition avance, ils perdent peu à peu leur aspect jusqu'à ce qu'enfin toute trace végétale ait disparu, et le combustible prend successivement le nom de lignite, houille, anthracite; mais, pour subir toutes ces transformations, il faut un nombre de siècles considérables.

b. — Le *lignite bitumineux* — Cette variété possède encore la forme du bois qui la formé, mais il a une couleur plus foncée, quelquefois noire. Par la distillation en vase clos, il donne de l'eau et des huiles d'une odeur désagréable. Il brûle avec une flamme longue et donne un coke très-tendre, boursoufflé et facile à incinérer.

c. — Le *lignite commun.* — Ce lignite est noir, sa cassure est inégale et d'un beau noir brillant, quelquefois on y reconnalt encore la structure du bois, et souvent il a l'aspect de la houille avec laquelle on peut le confondre. Par la distillation, il donne de l'eau acide, des huiles et il reste un coke généralement friable. Quelquefois ce lignite est assez bitumineux pour entrer en fusion pâteuse et donner un bon coke. Sa densité et d'environ 1,20.

TOURBE.

§ 133. La tourbo se forme encore de nos jours ; ce sont des débris de végétaux qui ont éprouvé une décomposition partielle, quelquefois cette décomposition est assez avancée pour que l'on ne reconnaisse plus au-

cune forme végétale ; sa couleur est d'autant plus foncée qu'elle est de formation plus ancienne, elle varie du brun au noir. On distingue les variétés de tourbes compactes, terreuses, papyracées ou feuilletées dans lesquelles on remarque des restes de plantes moins altérés que dans les variétés précédentes ; enfin la variété mousseuse formée de débris végétaux entrelacés. La tourbe n'est guère employée dans les opérations métallurgiques, on en fait des briquettes pour les foyers.

Il nous reste encore à examiner les variétés de carbone provenant de la calcination en vase clos des charbons que nous venons d'examiner et de certaines matières organiques. Les matières organiques sont composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d azote ; si on les soumet à l'action de la chaleur, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote ainsi qu'une partie du carbone se dégage à l'état gazeux et il reste pour résidu les différentes variétés de carbone, que nous allons examiner.

COKE.

§ 134. Le coke est le résidu de la calcination de la houille en vase clos. Son aspect est variable, il a une couleur grise claire quelquefois presque blanche et parfois irisée, le coke est plus ou moins poreux. Le coke des houilles sèches rappelle la forme de la houille qui l'a formé, celui des houilles grasses présente l'aspect d'une matière qui a été fondue, et sur les parties qui ne tiennent pas aux plans de division il présente la forme de choux-fleurs. Le coke qui provient des houilles collantes présente la forme de prismes allongés, et plus les fragments sont longs, moins on obtient de déchet dans l'utilisation du coke, et pour les hauts-fourneaux il faut un coke d'un cubage assez fort. Le coke renferme 2 à 3 pour 100 de matières volatiles dues, probablement à l'absorption de l'humidité de l'air; son pouvoir calorifique varie entre 4125 et 4875.

CHARBON DE BOIS.

§ 135. Le charbon de bois est le résidu de la calcination du bois en vase clos. Le charbon du bois dur est pesant, celui du bois blanc est léger ; le charbon de bois est amorphe, il a un aspect variable, une couleur noire, il est opaque, mauvais conducteur du calorique et de l'électricité, sa densité varie avec son état de pureté, elle est inférieure à 2 ; son pouvoir calorifique est de 2411. La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité, plus il est dense et plus il s'enflamme difficilement ; elle varie aussi avec le procédé que l'on a employé pour le préparer, ainsi celui qui a été obtenu par la distillation est plus léger et plus combustible que celui qui a été préparé par la carbonisation en plein air ; le charbon de bois ne commence à brûler qu'à 240°. Le charbon de bois décompose l'eau à la chaleur rouge, si l'on fait passer

de la vapeur d'eau sur du charbon que l'on a préalablement calciné pour en chasser les gaz qu'il contient et que l'on chauffe au rouge dans un tube, l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le carbone pour lormer des gaz oxyde de carbonyle et **carbonyle CO,CO** , son hydrogène se dégage en grande partie et le reste se combine au carbone pour former des carbures d'hydrogène. Le charbon de bois renferme, outre le carbone, des matières minérales qui constituent ce que l'on nomme les cendres ou résidus de sa combustion à l'air ; il est infusible aux feux les plus violents de nos fourneaux, et à une haute température il se transforme en graphite.

Le charbon de bois possède une propriété remarquable, c'est d'absorber et de condenser les gaz sans s'y combiner. Ainsi, si l'on chauffe au rouge un morceau de charbon de buis, qu'on le plonge dans le mercure pour en chasser l'air contenu dans les pores ; si alors on le place immédiatement sous une cloche remplie d'un gaz quelconque, à une température de 11° à 13°, on remarque que le charbon absorbe le gaz ; la quantité de gaz absorbée varie avec la nature du gaz pour la même espèce de charbon. Ainsi :

1 volume	de charbon	buis	absorbe	90	volumes	d'ammoniaque.
»	»	»	»	85	»	chlorure d'hydrogène.
»	»	»	»	65	»	Oxyde de bisulfuryle.
»	»	»	»	55	»	Sulfure d'hydrogène.
»	»	»	»	40	»	Oxyde d'azote.
»	»	»	»	35	»	Oxyde de carbonyle.
»	»	»	»	9,42	»	Carbonyle
»	»	»	»	9,25	»	Oxygène.
»	»	»	»	7,50	»	Azote.
»	»	»	»	1,75	»	Hydrogène.

Par ce tableau on voit que les gaz composés sont absorbés en plus grande quantité que les gaz simples ; cette condensation des gaz en un volume moindre détermine un dégagement de chaleur. Le pouvoir absorbant du charbon varie avec la nature du bois qui l'a produit, ainsi le charbon de buis, de chêne, absorbent une plus grande quantité de gaz que les charbons de bois légers, le charbon humide possède un pouvoir absorbant moindre que le charbon sec. Cette propriété est due à la porosité du charbon, le gaz est absorbé par la force capillaire et si l'on chauffe le charbon de bois, le gaz qu'il renferme s'en échappe sans avoir subi aucune altération. On utilise cette propriété en employant le charbon de bois comme désinfectant, par exemple pour conserver les viandes. Elle peut aussi favoriser les doubles décompositions, si l'on introduit dans une cloche d'oxygène un morceau de charbon de bois

imprégné de sulfure d'hydrogène, il se produit une détonation avec formation de vapeurs d'eau et d'oxydo de bisulfuryle.

$$2\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 3\,O,O = 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$$

Sulfure d'hydrogène. Oxyde de bisulfuryle.

On obtient le charbon de bois en soumettant les substances végétales à l'action de la chaleur en vase clos ; le charbon est poreux et conserve alors la forme des végétaux qui l'ont produit ; ainsi préparé le charbon n'est pas pur, il contient de l'hydrogène, de l'azote et des matières minérales. Pour obtenir du charbon pur, on dissout du sucre dans l'alcool et on filtre, on évapore alors la liqueur, le sucre se dépose ; on recueille le sucre ainsi purifié et on le calcine en vase clos. Ainsi préparé, le charbon possède un éclat métallique.

NOIR DE FUMÉE.

§ 136. Le noir de fumée est le produit de la combustion incomplète de certaines substances organiques riches en carbone ; lorsqu'on introduit un corps froid, par exemple une lame de couteau, dans la flamme d'une chandelle, elle se recouvre de noir de fumée ; toutes les lampes à l'huile lorsqu'elles fument en déposent. Le noir de fumée renferme environ 80 pour cent de carbone mélangé à des matières résineuses et à des sels divers.

On l'obtient en brûlant des matières résineuses dans une chambre en bois tapissée de grosses toiles. On place la résine dans des pots en terre et l'on ferme la chambre pendant la combustion qui est alors incomplète, le noir de fumée se dépose sur les toiles. On le prépare encore en chauffant sur un foyer une marmite en fonte contenant de la résine, du goudron, etc., les produits de la combustion de ces substances sont amenés dans une chambre cylindrique en tôle, dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle percé d'un trou à son sommet et qui sert en même temps de cheminée et de racloir ; il suffit de faire descendre le cône pour détacher le noir de fumée déposé contre les parois de la chambre.

Le noir de fumée est employé pour la peinture en noir et pour fabriquer l'encre d'impression.

NOIR ANIMAL.

§ 137. Le noir animal est un mélange de charbon très-divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os. Il possède un pouvoir décolorant très-énergique, il est employé à cet usage dans les raffineries de sucre ; mais le même charbon ne peut servir que quelques fois ; il perd alors son pouvoir décolorant ; pour le révivifier, on le fait bouillir avec de l'eau étendue de chlorure d'hydrogène, puis avec de l'eau ordinaire, alors



on le calcine seul ou bien avec d'autres os.

On prépare le noir animal, en chauffant dans des fours assez grands des marmites en fonte remplies d'os; ces marmites, placées les unes au-dessus des autres, se ferment mutuellement; la dernière seule porte un couvercle. On chauffe d'abord avec un combustible, mais quand les gaz se dégagent, la chaleur développée par leur combustion est assez forte pour continuer la calcination sans combustible. Le charbon obtenu est concassé au moulin et passé au crible.

§ 138. *Propriétés chimiques du carbone.* — Le carbone possède une grande affinité pour l'oxygène, mais il ne s'y combine qu'à la chaleur rouge, en donnant lieu à un dégagement de chaleur assez considérable et à une émission de lumière; le résultat de cette combinaison est du gaz oxyde de carbonyle. A poids égaux, les différentes variétés de carbone se combinent à la même quantité d'oxygène, mais elles exigent pour brûler des températures différentes; le degré de combustibilité du charbon de bois varie aussi avec la température à laquelle il a été préparé; plus cette température aura été forte plus il exigera de chaleur pour brûler.

Le diamant brûle très-difficilement, pour y parvenir il faut le chauffer au rouge dans un tube de platine dans lequel on fait passer un courant d'oxygène. On peut encore brûler le diamant en le plaçant sur un petit support *s* (fig. 20) dans une cloche remplie d'oxygène, et en concentrant alors sur lui les rayons solaires au moyen d'une forte lentille *l*.

Le carbone développe en brûlant une très-grande quantité de chaleur; le produit de la combustion est de l'oxyde de carbonyle ($O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$) si l'oxygène est en excès, et du suroxyde de carbone ($O\left\{\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}\right.$) si c'est le carbone qui est en excès et dans ces deux cas la quantité de chaleur développée est différente. Ainsi : 1 kilog. de charbon, en se transformant en oxyde de carbonyle, dégage une quantité de chaleur capable d'élever de 1° de température 7175 fois son poids d'eau; en se transformant en suroxyde de carbone il n'élève plus de 1° que 1386 fois son poids d'eau; donc, lorsque le suroxyde de carbone prend encore une nouvelle quantité d'oxygène, il dégage encore une quantité de chaleur égale à 7175 — 1386 = 5784. On déduit de là que, si l'on veut produire la plus grande quantité de chaleur possible dans un foyer, le courant d'air doit être suffisant pour transformer tout le carbone en oxyde de carbonyle.

On connaît encore d'autres combinaisons du carbone avec l'oxygène, tel est le composé organique que les chimistes appellent acide oxalique ($O^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right.$ (Oxyde d'oxalyle).

Le carbone se combine aussi directement au soufre à l'aide de chaleur, pour former un composé analogue à l'oxyde de carbonyle; il n'en diffère qu'en ce que l'oxygène y est remplacé par du soufre, c'est le sulfure de sulfocarbonyle $(S^2\left\{\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right.)$.

Le carbone ne se combine pas directement au corps de la série chlorique, mais si l'on soumet certains produits organiques à l'action du chlore à l'aide de la chaleur, on obtient différents composés qui sont du ressort de la chimie organique.

Enfin le carbone forme avec l'hydrogène une foule de composés qui appartiennent tous à la chimie organique; tels sont : les huiles, les essences, les carbures d'hydrogène, etc.

III. DES MÉTAUX NÉGATIFS TRIATOMIQUES.

§ 139. Les métaux négatifs triatomiques dérivent de trois molécules d'hydrogène (H^3,H^3) en substituant à l'hydrogène un radical négatif. Le radical substitué à l'hydrogène, étant l'équivalent de 3 atomes d'hydrogène, est donc triatomique.

Ces métaux se subdivisent en deux séries :

A. La *série phosphorique* qui comprend l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

B. La *série borique* qui renferme le bore et le silicium.

A. — SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 140. Nous comprenons dans cette série : l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

Nous avons rangé l'azote à côté du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, parce qu'ils forment tous quatre des composés analogues dérivant du type ammoniaque ; les azotures, les phosphures, les arséniures et les antimoniures ont le même mode de formation, on peut les transformer l'un dans l'autre en remplaçant l'azote par le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine ; en d'autres termes, à chaque azoture correspond un phosphure, un arséniure et un antimoniure. C'est là le seul caractère qui rapproche l'azote de ces trois corps, car il en diffère complétement par ses propriétés physiques et chimiques.

Leurs molécules sont triatomiques, c'est-à-dire qu'elles dérivent de 3 molécules d'hydrogène, H^3,H^3 ou 3 H,H, en remplaçant le radical hydrogène par l'un des radicaux azote, phosphore, arsenic ou antimoine. En effet, en remplaçant, dans 3 molécules d'eau O^3H^6, les 3 volumes ou atomes d'oxygène par 2 volumes ou atomes d'azote, on obtient 4 volumes

d'azoture d'hydrogène ; donc 2 atomes d'azote sont l'équivalent de 3 atomes d'oxygène ou 6 atomes d'hydrogène, et 1 atome d'azote équivaut à 3 atomes d'hydrogène. Par analogie on peut en dire autant du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

L'azote est un gaz permanent ; le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont solides à la température ordinaire, mais par la chaleur ils se réduisent en vapeur. Le phosphore et l'arsenic ont une odeur d'ail très-prononcée. L'azote se distingue par ses affinités faibles, il ne se combine directement à aucun corps, et par suite ses composés sont peu stables, il en est même qui se décomposent au moindre choc avec explosion.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, au contraire, sont remarquables par leurs affinités puissantes. Tous trois ils se combinent directement à l'oxygène avec le phosphore et l'arsenic; la combinaison à lieu à la température ordinaire; nous verrons qu'un bâton de phosphore, abondonné à l'air, s'y consume lentement et finit par disparaître; avec l'antimoine l'action n'a pas lieu à froid, il faut l'aide de la chaleur. En se combinant avec l'oxygène, ces corps donnent des composés qui ont des formules semblables ; mais les composés analogues ne se forment pas pour les 3 corps dans les mêmes circonstances, le phosphore diffère en cela de l'arsenic et de l'antimoine. Ainsi, lorsqu'on chauffe le phosphore au contact de l'air, il brûle en donnant lieu à de l'oxyde de phosphoryle ; dans les mêmes circonstances, l'arsenic et l'antimoine ne donnent pas de l'oxyde d'arsényle et de l'oxyde d'antimonyle, mais bien de l'oxyde d'arsénicum et de l'oxyde d'antimonicum. Cette différence se manifeste dans toutes les combinaisons du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ont une grande affinité pour le soufre, le sélénium et le tellure; il suffit de les chauffer avec du soufre pour que la combinaison ait lieu avec dégagement de chaleur et de lumière; dans ce cas le phosphore produit du sulfure de sulfophosphoryle, tandis que l'arsenic et l'antimoine donnent du sulfure d'arsénicum et du sulfure d'antimonicum.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ont une affinité puissante pour les corps de la série chlorique ; ces corps s'enflamment dans le gaz chlore sans qu'on ait besoin de les chauffer. Ici encore nous remarquons la différence que nous avons signalée avec l'oxygène et le soufre, tandis que le phosphore donne du chlorure de chlorophosphoryle, l'arsenic et l'antimoine produisent du chlorure d'arsénicum et d'antimonicum.

On prépare le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en décomposant leurs composés oxygénés par le charbon, avec l'aide de la chaleur.

AZOTE. = Az,Az.

§ 141. Certains chimistes l'appellent aussi *nitrogène*. La molécule de l'azote dérive du type hydrogène, en substituant le radical azote au radical hydrogène; elle est triatomique, elle dérive de H^3,H^3, elle est représentée par Az,Az.

Poids atomique. — Nous avons déterminé au § 73 le poids atomique de l'azote que nous avons trouvé être 14,04.

Etat naturel. — L'azote est très-répandu dans la nature, puisqu'il entre pour les 4/5 dans la composition de l'air; il entre aussi dans la composition de la plupart des matières animales et végétales.

Préparation. — L'air atmosphérique est composé d'azote, d'oxygène, d'oxyde de carbonyle et de vapeurs d'eau ; si l'on enlève ces trois derniers gaz à l'air on obtiendra de l'azote. Pour y arriver, on emploie l'appareil suivant : (fig. 21). On fait passer un courant d'air d'abord dans un tube en U *t* contenant des fragments de pierre-ponce humectés avec de l'oxyde de sulfuryle qui retient la vapeur d'eau ; puis dans un second tube en U *t'* renfermant de la pierre-ponce imbibée d'une dissolution d'oxyde de potassium, cette dernière retient l'oxyde de carbonyle. Enfin le courant d'air traverse un tube en verre *a b* dans lequel on a mis du cuivre en morceaux; on entoure ce tube d'une feuille de clinquant pour l'empêcher de se déformer et on le chauffe au rouge sur un fourneau long F; le cuivre absorbe l'oxygène. L'azote restant se dégage par le tube *m n*. Pour avoir un courant d'air régulier on se sert du gazomètre que nous avons décrit § 120 et que l'on adapte au tube *o*.

Lorsqu'on ne cherche pas a obtenir de l'azote parfaitement pur, on on peut employer un procédé très-simple au moyen duquel on enlève simplement l'oxygène à l'air. On place sur une terrine pleine d'eau une petite capsule *a* (fig. 22) flottant sur un morceau de bouchon, et dans laquelle on met un petit morceau de phosphore que l'on allume. On la recouvre alors d'une cloche C dont les bords plongent dans l'eau; le phosphore absorbe l'oxygène de l'air de la cloche pour brûler et se transformer ainsi en oxyde de phosphoryle sous forme d'une vapeur blanche qui ne tarde pas être absorbée par l'eau. L'oxygène ayant été enlevé par le phosphore, le volume du gaz est diminué et l'eau s'est élevée dans la cloche. Il reste dans celle-ci un mélange d'azote et d'oxyde de carbonyle ; on peut enlever ce dernier en plaçant sous la cloche un morceau d'oxyde de potassium.

On peut encore retirer l'azote de ces composés par les deux procédés suivants :

1. On place dans une cornue C (fig. 23) les matières nécessaires pour

obtenir du chlore ; on fait arriver ce gaz dans un flacon à trois tubulures F contenant une dissolution d'ammoniaque, l'azote se dégage par le tube *t*. Il se produit ici une réaction très-énergique, chaque bulle de chlore qui se dégage donne lieu à un phénomène lumineux. Par une première double décomposition, il se produit du chlorure d'ammonium et de l'azoture de chlore :

$$3\,Cl,Cl \quad + \quad 4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = \quad 3\,Cl,AzH^4 \quad + \quad Az\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Chlore. Ammoniaque. Chlorure d'ammonium. Azoture de chlore.

Mais l'azoture de chlore rencontrant de l'ammoniaque, donne lieu, par une deuxième double décomposition, à du chlorure d'ammonium et de l'azote :

$$Az\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \quad 4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = \quad 3\,Cl,AzH^4 \quad + \quad Az,Az.$$

On doit arrêter l'opération avant que tout l'ammoniaque ait été absorbé, car s'il n'y avait plus d'ammoniaque, la deuxième double décomposition ne pourrait plus avoir lieu ; l'azoture de chlore pourrait alors se décomposer spontanément avec explosion et briser l'appareil.

2. Un procédé très-simple pour obtenir de l'azote pur, c'est de faire bouillir dans une cornue en verre une dissolution concentrée d'oxyde de binitryle et d'ammonium, celui-ci est décomposé par la chaleur en eau et azote qui se dégagent tous deux et il ne reste rien dans la cornue :

$$O\begin{cases}AzO\\AzH^4\end{cases} + \quad O\begin{cases}AzO\\AzH^4\end{cases} = \quad 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \quad 2\,Az,Az.$$

Oxyde de binitryle et d'ammonium. Eau. Azote.

§ 142. *Propriétés physiques.* — L'azote est un gaz incolore, inodore, que ni le froid ni la pression la plus considérable n'ont pu solidifier. Il est plus léger que l'air, sa densité d'après Régnault est 0,9713, sa réfraction est à celle de l'air comme 1,03408 : 1. Sa chaleur spécifique comparée à celle d'un poids d'air égal est comme 1,0247 : 1 ; elle est de 0,2733, si on la compare à celle d'un même poids d'eau. L'azote entre pour 4/5 dans la composition de l'air atmosphérique. Ce gaz n'entretient pas la combustion, une bougie allumée que l'on y plonge s'éteint ; il est aussi impropre à la respiration, les animaux y sont asphyxiés par manque d'air, l'azote n'est pas délétère car s'il en était ainsi on ne pourrait pas vivre dans l'air. L'azote est très-peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que les 25/1000 de son volume. Un litre d'azote à la pression normale $0^m,76$ pèse 1,256167 grammes.

Propriétés chimiques. — L'azote est caractérisé par ses affinités

faibles pour les autres corps; il ne se combine directement à aucun corps, si ce n'est avec l'ozone; aussi verrons-nous les composés de l'azote se détruire très-facilement par la chaleur, souvent même un choc, un frottement suffisent et alors la décomposition est toujours accompagnée d'une explosion. Cependant on obtient des traces d'oxyde de nitryle en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un mélange de 1 volume d'azote et 13 volumes d'oxygène. La combinaison la plus stable est celle que l'azote forme avec l'hydrogène, c'est l'ammoniaque.

DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

§ 143. L'air atmosphérique est un mélange d'oxygène et d'azote, il contient en outre de la vapeur d'eau et de l'oxyde de carbonyle et accidentellement quelques autres gaz provenant de la décomposition des matières animales et végétales. (L'oxyde de carbonyle, que nous examinerons plus tard est un gaz incolore, impropre à la combustion et à la respiration).

L'oxygène et l'azote s'y trouvent dans un rapport constant, savoir :

	En poids.	En volumes.
Oxygène	23,00	20,80
Azote	76,99	79,20
	99,99	100,00.

Dans les circonstances ordinaires, l'air renferme 3/10000 à 6/10000 d'oxyde de carbonyle et 6/1000 à 9/1000 de vapeurs d'eau.

Nous allons passer en revue les différents procédés employés par les chimistes pour déterminer les quantités respectives des différents corps qui entrent dans la composition de l'air.

§ 144. *Analyse de l'air.* — L'analyse de l'air comprend deux opérations tout-à-fait distinctes. Par une première opération on détermine l'oxyde de carbonyle et l'eau; par une deuxième opération on recherche l'oxygène et l'azote après avoir au préalable débarrasser l'air de l'oxyde de carbonyle et de la vapeur d'eau.

1re *opération.* — On détermine l'oxyde de carbonyle et la vapeur d'eau au moyen de l'appareil représenté par la fig. 24.

V est un vase cylindrique en tôle, terminé en haut et en bas par deux portions coniques, portant à leur sommet deux tubulures, dont l'une supérieure *a* est ouverte, l'autre inférieure *b* est munie d'un robinet. En *c* se trouve une 3e tubulure servant à introduire un thermomètre, qui indique la température intérieure du vase. Ce vase communique, au moyen de tubes *t*, *t'*.... recourbés à angle droit avec une série de tubes en U A,A ; B,B. Tous ces tubes *t*, *t'*.... sont adaptés parfaitement au moyen de bouchons et luttés avec soin. On remplit complètement

d'eau le vase V ; alors si l'on ouvre le robinet *b* l'eau s'écoule, et par suite du vide qui se forme dans le vase, il s'établit un courant d'air à travers les tubes. Le courant d'air passe d'abord dans les deux tubes A,A contenant de la pierre-ponce imbibée d'oxyde de sulfuryle qui retient la vapeur d'eau ; de là il traverse les deux tubes B,B renfermant de la pierre-ponce humectée d'une dissolution concentrée d'oxydo de potassium qui absorbe l'oxyde de carbonyle; l'air privé ainsi de sa vapeur d'eau et de son oxyde de carbonyle va remplir le capacité V appelée *aspirateur*.

Si l'on a, au préalable, jaugé le vase V, on connaîtra le volume d'air qui a passé à travers les tubes lorsque toute l'eau se sera écoulée. En pesant les tubes avant et après l'opération, l'augmentation de poids nous donne les quantités respectives de vapeurs d'eau et d'oxyde de carbonyle contenues dans ce volume d'air.

On a trouvé que la quantité d'oxyde de carbonyle variait de 4/10000 à 6/10000 ; quant à la quantité do vapeur d'eau, elle varie avec la température, les saisons, la situation des lieux, etc.

2e *opération*. — L'appareil employé pour déterminer les quantités d'oxygène et d'azote de l'air se compose d'un ballon en verre B (fig. 25), d'une capacité d'environ 20 litres et muni d'un robinet *r*, ce ballon communique avec un tube en verre peu fusible T muni aussi de 2 robinets *r'* et *r''* et renfermant de la limaille de cuivre; ce tube est placé sur un fourneau long et chauffé au rouge.

Le tube T communique d'autre part, d'abord avec un premier tube en U contenant de la pierre-ponce humectée d'oxyde de sulfuryle, puis avec un second tubo en U A qui renferme de la pierre-ponce imbibée d'oxyde de potassium. Enfin à ce dernier est adapté un appareil tout particulier *a* appelé *tube à boules de Liebig*, il porte trois boules placées sur le même axe et deux boules latérales terminées par deux bouts de tube ; on place dans cet appareil une dissolution concentrée d'oxyde de potassium. Par cette disposition, le courant, qu'on établit dans l'appareil, est obligé de traverser lentement bulle par bulle la dissolution d'oxyde de potassium ; en outre par le dégagement des bulles, on peut juger de la rapidité du courant d'air.

Cela posé, on fait le vide dans le ballon B et on le pèse ; on fait de même le vide dans le tube T et on en détermine son poids également. Alors on ouvre les trois robinets *r*, *r'* et *r''* mais très-peu ; par suite du vide formé dans le ballon, il s'établit un courant d'air dans l'appareil, au fur et à mesure que l'opération avance on ouvre de plus en plus les robinets *r*, *r'* et *r''*.

L'air se prive de son oxyde de carbonyle dans le tube à boules *a*

et le tube en U A ; il abandonne sa vapeur d'eau dans le tube en U B ; le cuivre du tube T retient son oxygène et l'azote restant va remplir le ballon B et le tube T. Quand l'opération est terminée, on ferme les robinets r, r', r''.

Si P est le poids du ballon vide et P' son poids après l'opération ; P'-P sera le poids de l'azote qu'il contient.

Maintenant soit p le poids du tube T vide, après l'opération s'il pèse p', $p' - p$ sera la quantité d'oxygène absorbé par le cuivre. Mais le tube renferme aussi de l'azote dont il faut déterminer le poids ; pour cela on y fait le vide, si alors il pèse p'', $p' - p''$ sera le poids de l'azote que l'on ajoute au poids de l'azote du ballon. Le poids de l'oxygène sera alors :

$$p' - p - (p' - p'') = p'' - p.$$

Le résultat final est donc :

Poids de l'azote... $P' - P + p' - p''$.

Poids de l'oxygène... $p'' - p$.

En pesant les tubes a, A et B avant et après l'opération, on connaîtra aussi les quantités d'oxyde de carbonyle et de vapeur d'eau.

On peut aussi déterminer la composition de l'air au moyen d'un appareil nommé *Eudiomètre de Volta*. Il se compose d'un tube en verre de bohême très-épais A (fig. 26) divisé en dixièmes de centimètre cube, il est fermé à une extrémité et ouvert à l'autre. La partie supérieure fermée est traversée par deux fils de platine a et b parfaitement mastiqués dans le tube ; on fait communiquer l'un d'eux b avec le sol, de manière qu'en approchant une bouteille de Leyde chargée du fil a, il s'établit, à l'intérieur du tube et entre les extrémités des fils de platine, une étincelle électrique. On remplit le tube d'eau et on le renverse sur la cuve à eau. Alors on y introduit un volume déterminé d'air et d'hydrogène, ce dernier doit être en excès afin d'être certain que tout l'oxygène de l'air soit absorbé par ce gaz.

On approche alors du fil a une bouteille de Leyde chargée, il se produit, à l'intérieur, une étincelle électrique qui détermine la combinaison de l'oxygège de l'air avec une partie de l'hydrogène pour former de la vapeur d'eau qui se condense. Il reste donc dans l'appareil du gaz azote et l'hydrogène ajouté en trop.

On lit sur les divisions de l'eudiomètre le volume des deux gaz qu'il contient, la différence entre ce volume et celui de l'air et de l'hydrogène qui y avait été introduit indique le volume d'oxygène absorbé. Soit donc :

V le volume d'air et d'hydrogène introduit.

V' le volume du gaz restant.

V — V' sera le volume du gaz disparu et qui est transformé en eau.

Celle-ci étant composée de 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène ; la quantité d'oxygène contenue dans l'air sera donc :

$$\frac{V - V'}{3}$$

et $V'' - \frac{V - V'}{3}$ sera la quantité d'azote, V" étant la quantité d'air introduit dans l'eudiomètre.

L'air renferme, outre les corps que nous venons de doser, des matières organiques auxquelles on donne le nom de *miasmes*. Pour prouver l'existence de ces substances dans l'air, il suffit de suspendre un ballon rempli de glace dans un endroit bien fermé, la vapeur d'eau contenue dans l'air vient se condenser sur le ballon sous forme de gouttelettes qui, après quelque temps, entrent en putréfaction et exhalent une mauvaise odeur.

L'air contient aussi souvent de l'ammoniaque on en a constaté jusqu'à 133/1000 sur 1000000 parties d'air.

§ 145. *Propriétés physiques*. — Nous passerons légèrement sur ces propriétés qui sont du ressort de la physique.

L'air est transparent, invisible, incolore ; mais vu en grande masse il paraît bleu et constitue ce qu'on nomme la *voute céleste ;* cette couleur bleue est due à la réfraction de la lumière.

L'air est un gaz permanent, il est très-élastique et très-compressible. La physique nous démontre que l'air est pesant, 1 litre d'air sec à 0° et à la pression normale de 0m,76 pèse 1,293187 grammes ; il pèse 1776 fois moins que l'eau et 10440 fois moins que le mercure. On sait, par la physique, que la pression de l'air atmosphérique est équilibrée par une colonne d'eau de 10m,336 ou bien par une colonne de mercure de 0m,76. Donc une colonne d'eau qui aurait pour base 1 centimètre carré et pour hauteur 10m,336 fait équilibre à une colonne d'air qui aurait pour base 1 centimètre carré et pour hauteur celle de l'atmosphère. Or cette colonne d'eau contient 1033, 6 centimètres cubes ou 1,0336 décimètres cubes ; comme 1 décimètre cube d'eau pèse 1 kilogramme, on en conclut que l'air atmosphérique exerce sur tous les corps une pression de 1,0336 kilog. par centimètre carré.

L'air sec est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, mais il devient bon conducteur s'il contient de la vapeur d'eau. L'air se dilate régulièrement pour chaque degré de température.

Propriétés organo-leptiques. — L'air pur est sans odeur, il paraît insipide parce que nos organes y sont constamment plongés.

Propriétés chimiques. — L'air se comporte comme l'oxygène avec tous les autres corps, seulement son action est moins énergique parce

que l'oxygène y est dilué dans 4 parties d'azote.

L'air est un peu soluble dans l'eau, celle-ci peut en dissoudre les 29/1000 de son volume. Pour s'en assurer, on prend un ballon A (fig. 27) que l'on remplit complètement d'eau, on y adapte un tube de dégagement *t* aussi rempli d'eau, afin d'être certain qu'il n'y a pas d'air dans l'appareil. Si l'on chauffe le ballon, on ne tarde pas à voir s'échapper des bulles d'air que l'on peut recueillir dans une cloche *c*.

Un fait très-remarquable, c'est que l'air en dissolution contient bien plus d'oxygène que l'air libre, car 100 parties d'air dissous renferment 31,5 d'oxygène et 68,5 d'azote. Ce fait nous prouve que l'oxygène, et l'azote, contenus dans l'air, ne sont pas combinés mais simplement mélangés.

Usages. — L'air reçoit des applications très-nombreuses dans l'industrie où il est employé, tantôt comme force motrice et tantôt comme agent chimique. On l'emploie comme force motrice quand il est comprimé à un ou plusieurs atmosphères. L'air comprimé est appelé à jouer un grand rôle dans les arts, déjà aujourd'hui on le substitue à la vapeur dans beaucoup de circonstances : c'est au moyen de l'air comprimé que sont mis en mouvement les fleurets de mine pour le percement du mont Cenis. L'exploitation des mines s'est aussi emparée de l'air comprimé pour traversé les sables boulants ; se basant sur ce qu'une colonne d'eau de $10^m,33$ est équilibrée par la pression d'un atmosphère, elle enseigne de refouler les eaux dans le terrain au moyen de l'air comprimé.

En métallurgie, l'air joue aussi un grand rôle ; par l'oxygène qu'il contient, il est employé, ou bien comme oxydant dans la fabrication du minium (oxyde de plomb) et du blanc de zinc (oxyde de zinc), ou bien comme désulfurant dans le grillage des minérais sulfurés. Enfin, il est employé pour opérer la combustion comme dans les hauts-fourneaux. Nous allons examiner en détail, ce phénomène important de la combustion.

COMBUSTION.

§ 146. On appelle *combustion* les phénomènes qui se produisent pendant la combinaison de l'oxygène de l'air avec les autres corps ; ces derniers ont été appelés *combustibles*.

Les phénomènes qui se produisent consistent dans un dégagement de chaleur, quelquefois accompagné d'émission de lumière ; en d'autres termes il y a *ignition*.

L'expérience démontre, que pour les corps solides et liquides, la lumière ne commence à se manifester que pour autant que la tempéra-

ture résultant de la combustion soit au moins de 500°. A cette température, la lumière est rouge obscure à peine visible, à mesure que la température augmente elle prend plus d'éclat, elle devient rouge cerise, enfin à une température très-élevée elle est complètement blanche.

Les gaz, au contraire, ne deviennent lumineux que lorsqu'ils sont échauffés à 1000 et même 2000 degrés; on peut s'en assurer en faisant passer un courant d'air à travers un tube incandescent et assez lentement pour qu'il en prenne exactement la température; au sortir du tube, l'air n'est pas lumineux tandis que les corps solides qu'on y plonge y deviennent incandescents. L'air, qui avoisine les corps incandescents, possède cependant une température qui diffère peu de celle de ces derniers, car, si l'on approche un fil de platine de la flamme d'une bougie sans l'introduire dans l'intérieur de la flamme, il devient rouge feu.

En général, pour qu'un corps combustible deviennent lumineux, il faut qu'il soit échauffé à un certain degré de température, et cette température est ordinairement de beaucoup supérieure à celle qui se développe par le fait même de la combustion; mais le corps, une fois enflammé, se maintient à une température suffisante pour continuer à brûler.

Les corps combustibles peuvent brûler avec flamme ou sans flamme. On remarque que les corps fixes brûlent sans flamme, tandis que les corps qui, à une haute température, dégagent des molécules gazeuzes brûlent avec flamme; on en conclut que la flamme n'est autre chose qu'un gaz ou une vapeur en combustion. C'est ainsi que le fer, en se combinant avec l'oxygène, ne fait que rougir; tandis que le phosphore brûle avec flamme parce qu'il se produit de la vapeur de phosphore en combustion. On peut prouver aisément par l'expérience que c'est la combustion des gaz qui produit la flamme. Si l'on éteint une chandelle de manière que la mèche conserve encore quelques points en ignition, il se dégage une fumée épaisse; si l'on approche un corps enflammé de cette fumée, elle s'enflamme et l'on voit la flamme descendre jusqu'à la mèche. Le soufre, le zinc, l'hydrogène, l'alcool, les huiles brûlent avec flamme parce qu'étant chauffés ils donnent naissance à des gaz qui se combinent à l'oxygène.

La couleur de la flamme varie avec la nature des corps, ainsi celle du zinc et du phosphore est blanche, celle du soufre est bleue, celle du cuivre est verte, etc.

Les corps gazeux produisent, en brûlant, une température bien plus élevée que les corps solides, c'est ce dont on peut s'assurer en plongeant dans leur flamme des corps solides, ceux-ci prennent un éclat qui ne

peut être produit que par une température excessivement élevée. Du reste ce fait se déduit tout naturellement de celui que nous avons énoncé tantôt, que les corps gazeux exigent, pour brûler, une température bien plus élevée que les corps solides.

Les corps qui produisent le plus de chaleur en brûlant ne sont pas ceux qui produisent le plus de lumière. Pour que la flamme soit lumineuse, il faut qu'il y ait des corps solides en permanence dans la flamme, qu'ils soient déposés par le gaz avant sa combustion ou bien qu'ils soient le produit de la combustion. C'est ainsi que l'hydrogène produit en brûlant une très-forte chaleur mais une faible lumière, parce que le produit de la combustion est de la vapeur d'eau. La flamme du zinc, au contraire, est éclatante parce qu'il se produit de l'oxyde de zinc solide. Les carbures d'hydrogène brûlent avec une flamme éclairante, parce qu'il se forme un dépôt de charbon; on peut s'en assurer en introduisant un corps froid, par exemple une lame de couteau, dans la flamme d'une chandelle, elle noircit par le charbon qui s'y attache. Cependant il ne faut pas que la quantité de ces corps solides soit exagérée; aussi un gaz qui déposerait trop de charbon donnerait une flamme jaune ou rouge, terne et fumeuse; au contraire si le gaz renfermait beaucoup d'hydrogène et peu de carbone, il produirait une flamme peu éclairante.

Lorsque des gaz combustibles partent d'une très-grande surface en ignition, ils ne peuvent brûler complètement, parce que les gaz qui se dégagent de la partie centrale se trouvent à une température trop basse lorsqu'ils arrivent au contact de l'air. C'est pourquoi, dans le principe, on ne pouvait se servir dans les lampes, que de mèches d'un petit diamètre et on n'obtenait ainsi que des foyers d'une faible intensité. Pour brûler complètement ces gaz, Argaut a imaginé l'emploi de mèches annulaires *a* (fig, 28), surmontées d'une cheminée en verre A, de manière qu'il existe deux courants d'air, l'un au centre de la mèche *o*, l'autre à l'extérieur *o'*; la vitesse du courant d'air est accélérée par la cheminée A. Il est parvenu ainsi à obtenir des foyers d'une plus grande intensité et une combustion sans fumée.

Quand on souffle sur un corps en ignition, on peut augmenter l'intensité de la combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur; c'est sur ce principe qu'est basé l'emploi des soufflets et des machines soufflantes. Cependant si l'on souffle assez fort sur une chandelle, on peut refroidir tellement la mèche par la violence du courant, que le gaz ne peut plus brûler et elle s'éteint. On a donc deux effets opposés, produits par la même cause, et on se l'explique parfaitement, si l'on tient compte de la masse d'air et de celle du combustible; dans le premier cas, la masse de combustible est très-grande par rapport à

cello de l'air, alors celui-ci, en se renouvelant, active la combustion; dans le second cas c'est le contraire, la masse d'air est trop grande et refroidit le corps combustible au point que la température devient insuffisante pour opérer sa combustion. On peut encore diminuer l'intensité de la flamme en introduisant dans son intérieur des corps solides d'une dimension suffisante et très-bons conducteurs du calorique. Ce fait a conduit Dœvy à la découverte de la lampe de sûreté des mines de houille. Elle est basée sur ce principe que, si l'on place une toile métallique au travers d'une flamme, la chaleur est absorbée par le métal, la flamme s'arrête à la toile et ne peut se propager à travers. Au delà, il ne se dégage que de la fumée, on pourra même, en éteignant d'abord la flamme, puis en plaçant au-dessus la toile métallique, allumer les gaz sur cette dernière de manière à avoir une flamme au dessus et de la fumée en dessous. Il faut que le tissu de la toile métallique soit d'autant plus serré, que le gaz dont on veut arrêter la flamme est plus combustible. Cette lampe se compose (fig. 29) d'une lampe à l'huile ordinaire *l* que l'on entoure d'une toile métallique *m*. Lorsque cette lampe se trouve dans un mélange détonant, celui-ci s'enflamme à l'intérieur en produisant une détonation, mais l'inflammation ne peut se propager au-dehors, parce que la flamme est refroidie par la toile métallique.

PHOSPHORE. = Ph,Ph.

§ 147. La molécule du phosphore dérive du type hydrogène par la substitution du radical phosphore au radical hydrogène; elle est triatomique, elle dérive de 3 molécules d'hydrogène H^3,H^3; sa formule est donc : Ph,Ph.

Poids atomique. — Nous connaissons un composé gazeux formé par le phosphore, c'est le phosphure d'hydrogène. L'analogie qui existe entre les azotures et les phosphures, montre que pour obtenir le phosphure d'hydrogène, il faut remplacer dans l'ammoniaque, l'atome d'azote par un atome de phosphore, on obtient ainsi la molécule du phosphure d'hydrogène $Ph\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$, représentant 2 volumes.

Or 100 parties de phosphore d'hydrogène renferment :

Phosphore	91,40
Hydrogène	8,60
	100,00.

Le poids atomique du phosphore, c'est-à-dire la quantité de phosphore qui se combine à 3 atomes d'hydrogène, sera donné par la proportion :

$$91{,}40 : 8{,}60 = x : 3$$
$$x = 31{,}88.$$

Etats allotropiques. — Le phosphore est un corps dimorphe, qui peut se présenter sous deux états allotropiques bien distincts et qui sont :

1. Le *phosphore ordinaire* qui est blanc, transparent et peut cristalliser.

2. Le *phosphore amorphe* qui est rouge, opaque, et ne peut pas cristalliser.

Nous allons examiner séparément les propriétés de chacune de ces espèces de phosphore, et voir comment elles se transforment l'une dans l'autre.

I. — PHOSPHORE ORDINAIRE.

§ 140. *État naturel.* — Le phosphore n'existe pas à l'état isolé dans la nature, mais on le rencontre en combinaison avec l'oxygène dans certains minérais, dans les os, dans les urines.

Préparation. — On retire le phosphore des os, et on emploie de préférence les os de cheval, de bœuf ou de mouton.

Les os sont formés d'oxyde de phosphoryle et de calcium, et de matières organiques. On brûle les os à l'air, on en sépare ainsi la substance organique qui se consume et il reste une matière blanche, friable, qui est un mélange d'oxyde de phosphoryle et de calcium basique, et d'oxyde de carbonyle et de calcium. On la réduit en poudre fine que l'on passe à travers un tamis serré ; on prend 6 parties de cette poudre qu'on mélange avec 30 parties d'eau et 4 parties d'oxyde de sulfuryle dans une terrine ; on agite bien le tout avec une spatule et on laisse reposer pendant 24 heures. L'oxyde de sulfuryle agit en même temps sur l'oxyde de carbonyle et de calcium, et sur l'oxyde de phosphoryle et de calcium. Par son action sur l'oxyde de carbonyle et de calcium, il échange le radical sulfuryle contre le radical carbonyle, pour former de l'oxyde de sulfuryle et de calcium insoluble qui se précipite, et du gaz oxyde de carbonyle qui se dégage avec effervescence :

$$O^2\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} + O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases}$$

Oxyde de carbonyle et de calcium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de calcium.	Oxyde de carbonyle.

L'oxyde de sulfuryle réagit aussi sur l'oxyde de phosphoryle et de calcium basique en échangeant son hydrogène basique contre une partie du radical calcium, et on obtient encore de l'oxyde de sulfuryle et de calcium qui se dépose et un autre oxyde de phosphoryle et de calcium.

$$2\,O^9\begin{cases}3\,PhO\\ Ca^8\\ H\end{cases} + 5\,O^2\begin{cases}SO^2\\ H^2\end{cases} = 5\,O^2\begin{cases}SO^2\\ Ca^2\end{cases} + 6\,O^3\begin{cases}PhO\\ Ca\\ H^2\end{cases}$$

Oxyde de phosphoryle et de calcium basique. — Oxyde de sulfuryle. — Oxyde de sulfuryle et de calcium. — Oxyde de phosphoryle et de calcium.

On verse le tout sur une toile serrée qui retient l'oxyde de sulfuryle et de calcium insoluble, la liqueur tient en dissolution l'oxyde de phosphoryle et de calcium; on l'évapore dans une chaudière en cuivre jusqu'à consistance sirupeuse. On mélange alors à la matière 1/4 de son poids de charbon de bois en poudre fine et l'on déssèche le mélange jusqu'au rouge sombre. A cette température, l'oxyde de phosphoryle et de calcium est décomposé en eau et en oxyde de métaphosphoryle et de calcium :

$$O^3\begin{cases}PhO\\ Ca\\ H^2\end{cases} + O^3\begin{cases}PhO\\ Ca\\ H^2\end{cases} = 2\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases} + 2\,O\begin{cases}PhO^2\\ Ca\end{cases}$$

Oxyde de phosphoryle et de calcium. — Eau. — Oxyde de métaphosphoryle et de calcium.

La matière est ensuite introduite dans une cornue en grès A (fig. 30), recouverte d'une couche d'argile, et qu'on chauffe au blanc dans un fourneau F. Le phosphore distille et se rend au moyen d'une allonge en cuivre T, dans un vase V à moitié rempli d'eau et placé dans une auge contenant de l'eau chauffée à 40° afin que le phosphore ne puisse se solidifier et obstruer le tube.

On chauffe doucement au commencement de l'opération, il se dégage d'abord des gaz inflammables et on augmente progressivement le feu.

Il se produit ici deux doubles décompositions successives : la première a lieu entre 8 molécules du sel de métaphosphoryle et 10 molécules de carbone pour former, d'une part du carbonyle et de l'oxyde de calcium, d'autre part du phosphure de carbonyle (Ph^2,5CO) qui se dédouble aussitôt en carbonyle et phosphore. Le gaz carbonyle se dégage et le phosphore distille :

$$8\,O\begin{cases}PhO^2\\ Ca\end{cases} + 10\,C,C = \frac{4\,CO.CO}{4\,O\begin{cases}Ca\\ Ca\end{cases}} + \frac{6\,CO,CO}{4\,Ph,Ph}$$

Oxyde de métaphosphoryle et de calcium. — Carbone. — Carbonyle plus oxyde de calcium. — Carbonyle plus phosphore.

Mais l'oxyde de calcium, en présence de 4 molécules d'oxyde de méta-

phosphoryle et de calcium, donne par une seconde double décomposition de l'oxyde de phosphoryle et de calcium neutre qui reste comme résidu dans la cornue avec le charbon en excès :

$$4\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}PhO^2\\Ca\end{matrix}\right. = 4\,O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Ca^3\end{matrix}\right.$$

Oxyde de calcium.	Oxyde de méta-phosphoryle et de calcium.	Oxyde de phosphoryle et de calcium neutre.

Le phosphore ainsi obtenu renferme des impuretés ; pour le purifier on le place dans une peau de chamois, et on en fait un nouet que l'on presse sous l'eau chaude, le phosphore fondu filtre à travers la peau chamoisée qui retient les impuretés.

On trouve le phosphore dans le commerce sous forme de bâtons ; pour lui donner cette forme, on le fond dans l'eau chaude, on y plonge un tube légèrement conique et on aspire le phosphore par l'autre bout. Quand on a fait monter une certaine quantité de phosphore dans le tube, on le bouche rapidement avec le doigt pour empêcher la colonne liquide de retomber et l'on plonge le tube dans l'eau froide pour solidifier le phosphore : comme le tube est tant soit peu conique on en fait sortir facilement le bâton de phosphore.

§ 149. *Propriétés physiques.* — A la température ordinaire, le phosphore est solide ; quand il est pur, il est incolore, translucide, le plus souvent il a une teinte jaunâtre. A la lumière il devient jaune, c'est pourquoi on doit le conserver dans des flacons noircis. A la température ordinaire de l'été, le phosphore est mou, flexible comme de la cire ; mais en hiver il est cassant, dur ; s'il contient une petite quantité de matières étrangères il est toujours cassant, il suffit de 1/1000 de soufre pour lui donner cette propriété.

La densité du phosphore est de 1,77 environ.

Le phosphore ne peut pas cristalliser par fusion et refroidissement lent comme le soufre, parce qu'il passe graduellement de l'état liquide à l'état solide, circonstance très-défavorable à la cristallisation ; mais si l'on dissout le phosphore dans le sulfure de sulfocarbonyle et si l'on évapore la dissolution lentement à la température ordinaire dans un courant d'hydrogène, il cristallise en dodécaëdres rhomboïdaux. D'après Mitscherlich on peut encore le faire cristalliser en fondant ensemble sous l'eau 2 parties de phosphore et 1 de soufre, on obtient une combinaison qui contient un excès de phosphore, lequel se sépare par refroidissement en cristaux réguliers.

Quand on expose le phosphore dans l'eau à l'action des rayons solaires, il devient rouge et se transforme en phosphore amorphe ; plusieurs

chimistes ont prétendu, qu'il se formait alors un oxyde de phosphore, mais comme le même phénomène se passe encore dans le vide, on doit en conclure qu'il s'opère ici un changement dans l'état moléculaire du phosphore, et non une oxydation de ce dernier. Le phosphore s'altère même sous l'eau et dans des flacons bien bouchés lorsqu'il reçoit la lumière du jour, il devient jaune, opaque.

Le phosphore se fond à 44°,2; il entre en ébullition à 290°, sa vapeur est incolore et possède une densité de 4,326. Le phosphore s'enflamme quand on le chauffe au contact de l'air, sa distillation exige beaucoup de précautions et doit se faire à l'abri de l'air, c'est-à-dire dans un courant de gaz non combustible. On introduit dans un flacon A, des morceaux de marbre (fig. 31) et l'on verse par dessus du chlorure d'hydrogène, il se dégage du gaz oxyde de carbonyle. On adapte à la seconde tubulure du flacon un tube recourbé à angle droit et muni de deux boules *a* et *b*; dans la première *a* on place le phosphore que l'on chauffe légèrement avec une lampe à alcool, lorsque le gaz a chassé tout l'air du tube. Le phosphore distille et va se condenser dans la seconde boule *b*. Lorsque l'on fond du phosphore et qu'on le refroidit brusquement en le coulant dans l'eau froide, on obtient une substance brune toute différente du phosphore ordinaire.

Propriétés organo-leptiques. — Le phosphore possède une odeur d'ail très-sensible, c'est un poison violent.

Propriétés chimiques. — Le phosphore possède une grande affinité pour l'oxygène, il suffit de le chauffer à 60° environ ou bien de le toucher avec un corps chaud pour qu'il prenne feu et brûle avec une flamme blanche très-brillante; cette inflammation peut être déterminée par le frottement. Dans ce cas, le résultat de cette combinaison est de l'oxyde de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$. A la température ordinaire, le phosphore subit au contact de l'air une combustion lente; ainsi on remarque qu'un bâton de phosphore est toujours enveloppé d'une vapeur très-légère, lumineuse dans l'obscurité. Dans cette combustion lente du phosphore, il ne se produit plus de l'oxyde de phosphoryle comme dans le cas précédent, mais un oxyde renfermant moins d'oxygène et qui est l'oxyde de phosphoricum $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$. On peut prouver très-facilement qu'il se produit ici une véritable combustion du phosphore, en plaçant un morceau de phosphore sous une cloche remplie d'air et placée sur la cuve à eau, on remarque que le volume d'air diminue petit à petit par suite de l'absorption de l'oxygène par le phosphore; quand tout l'oxygène a été absorbé le phosphore cesse d'être lumineux; mais il redevient

phosphorescent si l'on introduit une nouvelle quantité d'air dans la cloche. Si l'on remplace l'air de la cloche par de l'oxygène pur, on remarque que le phosphore ne devient lumineux qui si la température est supérieure à 20°, ce fait prouve que la combustion du phosphore est plus facile dans l'air que dans l'oxygène pur, quoique cependant elle y soit plus vive. Le phosphore brûle à une température inférieure dans l'air que dans l'oxygène pur dans lequel il ne devient lumineux que s'il est échauffé à 24° ; il ne brûle à une basse température dans l'oxygène que pour autant que ce gaz soit raréfié de manière à avoir la même densité que l'air, c'est ce que l'on peut voir en plaçant un morceau de phosphore dans un ballon rempli d'oxygène communiquant avec une machine pneumatique et en raréfiant le gaz. Le phosphore prend feu par le contact de certains corps, tels que le charbon, la craie, etc , sans que ceux-ci subisent aucune altération.

Le phosphore est un corps très-dangereux à manier, car le moindre frottement peut l'enflammer et les brûlures de phosphore sont très-douloureuses et peuvent amener des accidents graves ; on doit le couper sous l'eau avec un instrument tranchant. Un fait très-singulier, c'est que le phosphore est bien plus inflammable lorsqu'il est impur qu'à l'état de pureté, aussi voyons-nous les résidus de phosphore, provenant de divers opérations, s'enflammer spontanément lorsqu'ils sont secs.

La facile combustion du phosphore conduit à une expérience très-curieuse qui consiste à le faire brûler sous l'eau. Pour cela, on place quelques morceaux de phosphore dans un verre à pied rempli d'eau (fig. 32), on entremêle à ces morceaux de phosphore quelques fragments d'oxyde de sesquichloryle et de potassium. Alors au moyen d'un entonnoir effilé on verse au fond du verre de l'oxyde de sulfuryle qui décompose le sel de sesquichloryle, il se dégage de l'oxygène qui enflamme le phosphore.

L'eau, dans laquelle on conserve le phosphore, acquiert par le temps la propriété de devenir lumineuse dans l'obscurité, on n'a pu jusqu'à présent expliquer ce phénomène.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'huile de naphte, le sulfure de sulfocarbonyle, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

Il existe un moyen bien simple pour réduire le phosphore en poudre ; on le place dans de l'eau chauffée à 44°, il se fond ; alors on agite le flacon, le phosphore se divise de plus en plus et finit par se réduire en une poudre fine qui se solidifie à mesure que l'eau se refroidit.

Le phosphore possède une grande affinité pour le soufre il suffit de chauffer ces deux corps ensemble pour que leur combinaison s'opère

avec dégagement de chaleur et souvent même il y a explosion. Le résultat de la combinaison est un sulfure qui correspond à l'oxyde de phosphoryle et que nous appellons sulfure de sulfophosphoryle $S^3\left\{\begin{matrix}PhS\\PhS\end{matrix}\right.$, pourvu toutefois qu'il y ait une quantité suffisante de soufre. Le phosphore possède peu d'affinité pour l'hydrogène, il ne s'y combine qu'indirectement pour former du phosphure d'hydrogène $Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Le phosphore se combine aussi avec une grande avidité aux métaux de la série chlorique ; ainsi il suffit d'introduire un morceau de phosphore dans un flacon rempli de chlore, pour qu'il s'enflamme spontanément ; et le produit obtenu est du chlorure de chlorophosphoryle Cl^3PhCl^2. Il se combine au brôme avec dégagement de lumière. Enfin le phosphore a très-peu d'affinité pour l'azote.

Usages. On emploie le phosphore dans les arts surtout pour la fabrication des allumettes chimiques.

2. — PHOSPHORE AMORPHE.

§ 150. *Préparation.* — On peut le préparer en exposant aux rayons solaires du phosphore blanc placé dans un flacon plein d'eau, et en détachant la croûte qui se forme.

On l'obtient plus rapidement en chauffant le phosphore blanc graduellement jusqu'à une température de 200° à 230° au plus, dans un courant de gaz hydrogène ou d'oxyde de carbonyle pour éviter le contact de l'air.

Pour cela, on place le phosphore blanc dans une cornue en verre C (fig. 33.) munie d'une tubulure *o*, on adapte à cette tubulure au moyen d'un bouchon, un tube *t* par lequel on fait arriver le gaz non combustible (hydrogène ou oxyde de carbonyle). Quand tout l'air a été expulsé de l'appareil par ce gaz, on chauffe la cornue. On recueille la croûte rouge qui se forme et on la broye sous l'eau ; elle renferme toujours des petites quantités de phosphore blanc qu'on enlève en lavant la substance avec du sulfure de sulfocarbonyle, ou bien en l'abandonnant à l'air pendant quelque temps.

§ 151. *Propriétés.* — Le phosphore amorphe est rouge, il diffère complétement du phosphore ordinaire par ses propriétés. Ainsi : contrairement au phosphore ordinaire, il ne peut pas cristalliser ; tandis que le premier se fond à 44°, le phosphore rouge peut être chauffé jusqu'à 250° sans devenir liquide, mais à 260° il redevient phosphore ordinaire, il peut se conserver sans altération à l'air et il ne devient lumineux qu'à 200°.

Le phosphore rouge est insoluble dans l'huile de naphte, le sulfure de sulfocarbonyle, l'alcool et l'éther. Il n'est pas vénéneux.

Son affinité pour l'oxygène est moindre que celle du phosphore blanc. Il ne se combine pas au soufre, même à la température de sa fusion 112°; mais, comme le phosphore ordinaire, il se combine au chlore à la température ordinaire.

Quand on chauffe le phosphore rouge à 260° dans un courant de gaz oxyde de carbonyle ou d'hydrogène, il se transforme en phosphore blanc.

ARSENIC. = As,As.

§ 152. Comme la molécule du phosphore, la molécule de l'arsenic est triatomique, elle dérive de 3 molécules d'hydrogène H^3,H^3, en remplaçant 3 atomes d'hydrogène par 1 atome d'arsenic, de sorte que sa formule est As,As.

Poids atomique. — L'arsenic donne avec l'hydrogène un composé gazeux analogue au phosphure d'hydrogène, et dont la molécule représentant 2 volumes est composée comme celle de ce dernier, de 1 atome d'arenic et 3 atomes d'hydrogène, sa formule est donc : $As\begin{cases}H\\H.\\H\end{cases}$

100 parties de ce composé renferment :

Arsenic	96,16
Hydrogène	3,84
	100,00.

Le poids de l'atome d'arsenic, c'est-à-dire la quantité d'arsenic qui se combine à 3 atomes ou 3 d'hydrogène, sera donné par la proportion .

$$96,16 : 3,84 = x : 3$$
$$x = 75,11.$$

§ 153. *Etat naturel.* — On rencontre l'arsenic à l'état libre dans la nature ; mais le plus souvent on le trouve en combinaison avec le soufre, le fer et le cobalt ou le nickel : il constitue alors un minerai appelé Mispickel et qui a pour formule $S\begin{cases}As^2\\Fe^2\end{cases}$.

Préparation. — On prépare l'arsenic de la même manière que le phosphore, en décomposant un composé oxydé par le charbon. On prend de l'oxyde d'arsénicum pulvérisé que l'on mélange avec du charbon de bois en poudre fine, et on y ajoute un peu d'huile pour en faire une pâte. On en fait des boulettes que l'on introduit dans une cornue en grès A (fig. 34) et que l'on chauffe ; l'arsenic distille et va se condenser dans une allonge B adaptée à la cornue.

La réaction qui se reproduit est bien simple, le carbone enlève l'oxygène

à l'oxyde d'arsénicum, pour former de l'arséniure de carbonyle $As^{2},(CO)^{2}$ qui se dédouble aussitôt en carbonyle et arsenic.

Pour représenter cette réaction par une double décomposition, nous l'écrirons comme suit :

$$2\,O^{3}\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 2\,C,C = \frac{3CO.CO}{2\,As,As}$$

Oxyde d'arsénicum. Carbone. Carbonyle plus arsenic.

§ 154. *Propriétés physiques.* — L'arsenic est un corps solide, d'un gris d'acier, qui possède un éclat métallique ; il est cassant et facile à pulvériser, sa densité varie de 5,73 à 5,8. Lorsqu'on chauffe l'arsenic au rouge sombre, il se volatilise sans se fondre, cela provient de ce que son point de fusion et son point d'ébullition sont très-rapprochés. On peut cependant liquéfier l'arsenic en faisant augmenter la différence entre le point de fusion et le point d'ébullition ; pour cela, il faut le chauffer dans un tube fermé aux deux bouts; la vapeur ne pouvant s'échapper, exerce une pression qui fait monter le point d'ébullition. La densité de la vapeur d'arsenic est de 10,37. L'arsenic cristallise très-facilement par voie de sublimation ; ainsi, si l'on place de l'arsenic dans une cornue en grès que l'on chauffe seulement par sa base, il se volatilise, et sa vapeur va se condenser dans le dôme et le col de la cornue. Si on laisse refroidir celle-ci et qu'on la casse, on trouve toute la partie supérieure tapissée de cristaux d'arsenic.

Propriétés organo-leptiques. — A la température ordinaire, l'arsenic est inodore; mais quand on le frotte entre les doigts ou lorsqu'on le projette sur un charbon allumé, il répand une odeur d'ail analogue à celle du phosphore. L'arsenic est insipide ; introduit dans l'estomac, il n'y produit des symptômes d'empoisonnement qu'après un temps assez long, c'est ce qui a donné lieu à penser que l'arsenic n'était pas vénéneux, qu'il ne le devenait qu'après s'être oxydé et s'être transformé en oxyde d'arsénicum qui est un poison très-violent.

Propriétés chimiques. — L'arsenic possède des propriétés chimiques analogues à celles du phosphore. L'arsenic s'oxyde à l'air, sa surface se ternit et se recouvre d'une poussière noire, même à la température ordinaire, et qui est un oxyde d'une composition inconnue ; on lui rend son éclat en le laissant quelque temps dans une dissolution de chlore. C'est pour ce motif que l'on doit conserver l'arsenic dans des flacons remplis d'eau, que l'on a fait bouillir au préalable pour en chasser l'air qu'elle contient. A une température peu élevée, l'arsenic s'enflamme et brûle avec une flamme bleuâtre, mais contrairement au phosphore qui, dans cette

circonstance, donne de l'oxyde de phosphoryle, l'arsenic par sa combustion donne un oxyde correspondant à l'oxyde de phosphoricum et qui est l'oxyde d'arsénicum $O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$. L'oxyde d'arsényle ne se forme que lorsqu'on met l'arsenic ou l'oxyde d'arsénicum en présence d'un corps très-oxydant. Un mélange de nitre et d'arsenic détonne quand on l'enflamme. Le choc fait détonner un mélange d'arsenic et d'oxyde de sesquichloryle et de potassium.

Comme le phosphore, l'arsenic ne se combine à l'hydrogène qu'indirectement, pour former un composé analogue à celui que forme le phosphore et qui est l'arséniure d'hydrogène $As\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Comme le phosphore, l'arsenic possède une grande affinité pour le soufre et pour le chlore. Lorsqu'on met en contact l'arsenic avec le brôme, les deux corps se combinent avec dégagement de lumière. Il se combine aussi à chaud avec l'iode; mais il ne se combine pas directement à l'azote. L'arsenic se combine aussi au phosphore lorsqu'on fond ces deux corps ensemble.

Usages. — On se sert de l'arsenic pour préparer le plomb de chasse. Une petite quantité suffit pour rendre les métaux durs et cassants. On se sert des arséniures pour faire périr les insectes.

ANTIMOINE. = Sb,Sb.

§ 155. La molécule d'antimoine est triatomique comme celle du phosphore et de l'arsenic, elle dérive de 3 molécules d'hydrogène H^3,H^3, en substituant le radical antimonicum à l'hydrogène, elle est donc représentée par Sb,Sb.

Poids atomique. — On connaît une combinaison gazeuse de l'antimoine et de l'hydrogène qui paraît analogue aux phosphure et arséniure d'hydrogène; mais sa composition n'étant pas encore bien déterminée, nous ne partirons pas de ce composé pour rechercher le poids atomique de l'antimoine, nous nous baserons sur la loi de l'isomorphisme. L'antimoine donne des composés isomorphes avec les composés de l'arsenic et qui ont même composition, c'est ainsi que les deux oxydes de l'antimoine doivent avoir même composition que les deux oxydes de l'arsenic. Or on sait que l'oxyde d'arsénicum est composé de 2 atomes d'arsenic et de 3 atomes d'oxygène; la loi de l'isomorphisme nous autorise donc à dire que l'oxyde d'antimonicum est aussi formé de 2 atomes d'antimoine et de 3 atomes d'oxygène. L'oxyde d'antimonicum contient sur 100 parties :

Antimoine	84,20
Oxygène	15,80
	100,00.

La quantité d'antimoine qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène, sera donnée par la proportion :

$$84,20 : 15,80 = x : 48$$
$$\text{d'où } x = 255,8.$$

Mais cette quantité représente 2 atomes, le poids de l'atome d'antimoine sera donc :

$$1/2\ x = 127,9.$$

§ 156. *Etat naturel.* — On rencontre l'antimoine dans la nature à l'état natif ou d'oxyde, mais le minérai le plus répandu est la *stibine* ou le sulfure d'antimonicum.

Préparation. — On extrait l'antimoine du sulfure ; on chauffe dans un creuset de terre un mélange de 4 parties de sulfure d'antimonicum, 5 1/2 de tartre brute et 1 1/2 d'oxyde nitryle et de potassium. Les réactions qui se passent sont les suivantes ·

D'abord l'oxyde de nitryle et de potassium est décomposé par la chaleur en oxyde de potassium, azote et oxygène :

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases} = 2\,O\begin{cases}K\\K\end{cases} + \frac{2\,Az,Az}{5\,O,O}$$

Oxyde de nitryle et de potassium. — Oxyde de potassium. — Azote plus Oxygène.

L'oxygène ainsi formé réagit en même temps sur le sulfure et le carbone du tartre ; avec le carbone il donne de l'oxyde de carbonyle, avec le sulfure il produit de l'oxyde de sulfuryle qui se combine à l'oxyde de potassium, et il reste de l'antimoine. Le tartre, par son carbone, empêche l'oxydation de l'antimoine par l'oxygène du sel de nitryle.

Toutes ces matières sont réduites en poudre fine et projetées dans un creuset rouge de feu, elles se fondent et il reste au fond du creuset un culot d'antimoine. Le sulfure d'antimonicum naturel renferme toujours du sulfure de fer et d'arsenic et du sulfure double d'antimonicum et de plomb ; il en résulte que l'antimoine que l'on en retire renferme toujours du plomb, du fer et de l'arsenic. Pour le purifier, on le réduit en poudre fine et on le mélange avec 1 1/2 partie d'oxyde de nitryle et de potassium et 1/2 partie d'oxyde de carbonyle et de sodium anhydre, on chauffe la matière au rouge sans la fondre pendant une heure et on la jette dans l'eau chaude. L'oxygène formé par la décomposition de l'oxyde de nitryle et de potassium se porte sur l'antimoine et l'arsenic pour former de l'oxyde d'antimonyle et de l'oxyde d'arsényle, lesquels, avec la soude et la potasse, donnent de l'oxyde d'arsénylo et de sodium ou de potas-

sium et de l'oxyde d'antimonyle et de sodium; le premier se dissout dans l'eau et le second reste indissout avec les oxydes de fer et de plomb. On filtre, on mélange le précipité avec la moitié de son poids de tartre brute, et on chauffe le tout dans un creuset : l'oxyde double d'antimonyle et de sodium est décomposé par le carbone du tartre, et l'antimoine est mis en liberté, mais en retenant le fer et le plomb dont les oxydes sont aussi décomposés, et le potassium.

Pour le purifier de ces matières, on le projette dans l'eau ; le potassium s'oxyde et se dissout ; restent donc l'antimoine, le fer et le plomb. On prend 1/3 de cette poudre et on verse par dessus de l'oxyde de nitryle qui forme de l'oxyde d'antimonyle insoluble qu'on sépare et qu'on mélange aux deux autres tiers. On chauffe ce mélange dans un creuset, le fer et le plomb enlèvent l'oxygène à l'oxyde d'antimonyle pour former des oxydes de fer et de plomb qui restent mélanges avec l'oxyde d'antimonyle en excès. Ces oxydes se fondent, et comme ils sont plus légers que l'antimoine, ils donnent une scorie qui surnage, et il reste au fond un culot d'antimoine pur.

§ 157. *Propriétés physiques.* — L'antimoine est un corps solide, d'un blanc légèrement bleuâtre, qui possède un beau brillant métallique, une texture tantôt lamelleuse et tantôt grenue. L'antimoine est cassant et peut facilement être pulvérisé dans un mortier; la densité de l'antimoine pur est de 6,715 ; celui du commerce a une densité de 6,69. L'antimoine se fond à 450°, et par le refroidissement lent il cristallise en octaëdres ; à la température rouge blanche il donne des vapeurs ; mais il n'est cependant pas assez volatil pour être distillé ; on peut le distiller dans un courant d hydrogène, et encore la distillation est-elle très-lente.

L'antimoine n'a pas de saveur, mais il acquiert une légère odeur par le frottement.

Propriétés chimiques. — L'antimoine possède une grande analogie avec l'arsenic par ses propriétes chimiques, il donne des composés semblables à ceux de l'arsenic et qui se forment dans les mêmes circonstances.

A la température ordinaire, l'oxygène, même humide, n'a aucune action sur l'antimoine ; mais si on le chauffe au rouge et si on le laisse refroidir au contact de l'air, il se forme autour de l'antimoine une foule de petites aiguilles blanches que l'on a appelees *Fleurs argentines d'antimoine.* A une température très-élevée, l'antimoine s'oxyde et laisse dégager des vapeurs blanches visibles qui se déposent en petits cristaux sur les corps froids. Le résultat de cette combinaison directe de l'antimoine avec l'oxygène est un oxyde analogue à l'oxyde d'arsénicum et qui est l'oxyde

d'antimonicum $O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right.$. Quand on chauffe de l'antimoine au rouge et qu'on le projette sur un corps froid, il se divise en petits globules qui laissent sur leur passage des traces blanches d'oxyde d'antimonicum.

A l'air humide, l'antimoine se recouvre d'une pellicule de sous-oxyde. Enfin il peut aussi former un oxyde analogue à l'oxyde d'arsényle et qui se produit dans les mêmes circonstances.

A une haute température, l'antimoine se combine directement au soufre, au sélénium et au tellure. Il possède une grande affinité pour les métaux de la série chlorique, il se combine au chlore à la température ordinaire, il suffit de projeter de l'antimoine en poudre dans un flacon rempli de chlore, pour que la combinaison s'opère avec émission de lumière. Il se combine aussi au brôme à froid et la combinaison est accompagnée d'un phénomène lumineux; il se comporte de la même manière avec l'iode.

L'antimoine possède peu d'affinité pour l'hydrogène, il forme avec lui, un composé analogue à ceux que produisent le phosphore et l'arsenic. Il se combine aussi au phosphore à l'aide de la chaleur.

Tous les composés d'antimoine avec ces corps sont isomorphes avec les composés de l arsenic.

Usages. — L'antimoine pur n'est guère employé, mais on fait un assez grand usage des alliages d'antimoine avec d'autres métaux comme nous le verrons plus tard. On l'emploie beaucoup maintenant pour fabriquer des coussinets pour les machines à vapeur.

B. — SÉRIE BORIQUE.

§ 158. Nous comprenons dans cette série : le *Bore* et le *Silicium*.

Le bore et le silicium ont une grande ressemblance autant par leurs propriétés physiques que par leurs propriétés chimiques.

Leur molécule est triatomique. Tous deux sont solides, sans saveur ni odeur, ils ont une couleur d'un brun verdâtre, ils sont fixes, infusibles aux plus hautes températures de nos fourneaux.

On les prépare de la même manière en décomposant le fluorure double de bore ou de silicium et de potassium par le potassium ou le sodium.

Ces deux corps ont une grande affinité pour l'oxygène; mais ils ne la manifestent qu'à une haute température, en donnant des composés qui ont le même mode de formation et les mêmes propriétés.

Ils se combinent aussi directement au soufre pour former des composés analogues.

Tous deux ont une grande affinité pour les corps de la série chlorique, avec lesquels ils donnent des composés gazeux, qui ont mêmes formules

et qui font la double décomposition avec l'eau pour donner du chlorure ou du fluorure d'hydrogène et un précipité gélatineux d'oxyde de silicium ou de bore.

On n'a guère étudié leur action sur les autres corps.

BORE. = Bo,Bo.

§ 159. Nous considérons la molécule du bore comme triatomique, c'est-à-dire que l'atome de bore est l'équivalent de 3 atomes d'hydrogène. La molécule du bore est donc représentée par Bo,Bo dérivant de H^3,H^3.

Poids atomique. — Dans toutes les réactions, le bore se comporte toujours de telle sorte que l'on peut admettre que 1 atome de bore se substitue à 3 atomes d'hydrogène. Ainsi : 2 volumes de gaz chlorure de bore renferment 3 volumes de chlore, nous admettons donc que la molécule de chlorure de bore représentant 2 volumes est composée de 3 atomes de chlore et 1 atome de bore équivalent de 3 atomes d'hydrogène. Or 100 parties de chlorure de bore renferment :

Bore	9,28
Chlore	90,72
	100,00.

La quantité de bore qui se combine à 3 atomes de chlore ou 106,50 sera donnée par la proportion :

$$9,28 : 90,72 = x : 106,50.$$
$$x = 10,88.$$

L'oxyde de bore est tribasique, il dérive donc de 3 molécules d'eau O^3H^6 ; donc la quantité de bore qui s'y trouve est substituée à 6 atomes d'hydrogène ; 100 parties de cette oxyde renferment :

Bore	31,22
Oxygène . . .	68,78
	100,00.

Le quantité de bore combinée à 3 atomes ou 48 d'oxygène sera :

$$31,22 : 68,78 = x : 48$$
$$x = 21,79$$

Cette quantité est substituée à 6 atomes d'hydrogène, la moitié ou 10,89 sera l'équivalent de 3 atomes d'hydrogène. C'est cette quantité 10.88 que nous prenons pour le poids atomique du bore.

§ 160. *Propriétés physiques.* — D'après M. Sainte Claire de Ville, le bore se présente sous trois états différents que nous allons examiner :

1. La variété que l'on appelle *bore adamantin.* Il ressemble au diamant, il est cristallisé en primes droits à bases carrées, il est tantôt

rouge grenat foncé, tantôt jaune de miel presqu'incolore, il possède un éclat et un pouvoir réfringent tel, qu'il n'est sous ce rapport comparable qu'au diamant, il raye le rubis oriental. Sa densité est de 2,68. Il est lisse. On le prépare en fondant dans un creuset de charbon 80 grammes d'aluminium en gros morceaux avec 100 grammes d'oxyde de bore fondu. Le creuset de charbon est introduit dans un creuset de plombagine et chauffé pendant 5 heures environ dans un fourneau à vent. Après le refroidissement, on trouve dans le creuset un culot composé de deux parties, l'une vitreuse et l'autre grisâtre et une infinité de petits cristaux de bore. On prend la masse métallique caverneuse gris de fer renfermant les petits cristaux de bore, et on la traite d'abord par une dissolution de soude caustique pour dissoudre l'aluminium, ensuite par du chlorure d'hydrogène bouillant qui enlève le fer; enfin on termine par un mélange de fluorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle pour extraire les traces de silicium que la soude caustique aurait laissées avec le bore.

2. Le *bore graphitoïde*. Il se trouve en petites paillettes hexagonales, un peu rougeâtres, ayant la forme et l'éclat du graphite naturel. Il est entièrement opaque. On l'obtient en traitant le fluorure de bore et de potassium par l'aluminium, en ajoutant, comme fondant, un mélange à poids égaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Le borure d'aluminium obtenu est traité par le chlorure d'hydrogène et le bore se dépose.

3. Le *bore amorphe*. Il est pulvérulent, d'une couleur brune verdâtre, insipide et inodore. Il est fixe et infusible aux plus hautes températures de nos fourneaux. M. Despretz l'a fondu en le soumettant à l'action d'une pile de 600 éléments, il est alors noir, brillant, d'une grande dureté, sa densité est 2. Lorsqu'on recueille sur un filtre le bore amorphe, et lorsqu'on met le feu au papier, ce qui est adhérent et bien séché brûle avec facilité et un éclat remarquable. Le bore graphitoïde, au contraire, reste, et on le retrouve dans les cendres, il ne s'enflamme alors que vers 300°. On prépare le bore amorphe en chauffant dans un tube de verre fermé à un bout, un mélange de 2 parties d'oxyde de bore en poudre fine avec 1 partie de sodium, on recouvre le tout de chlorure de sodium. On traite alors la masse par le chlorure d'hydrogène étendu pour enlever le chlorure de sodium et l'oxyde de bore et de sodium formé. Le bore reste, on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau distillée. La réaction qui se produit est double. Dans une première double décomposition 6 atomes de bore s'échangent pour 18 atomes de potassium pour former 6 molécules d'oxyde de bore et de potassium et 6 molécules de borure de potassium.

$$6\,O^3\begin{cases}Bo\\Bo\end{cases} + 18\,K,K = 6\,O^3\begin{cases}Bo\\K^3\end{cases} + 6\,Bo,K^3$$

Oxyde de bore.	Potassium.	Oxyde de bore et de potassium.	Borure de potassium.

Mais le borure de potassium opère immédiatement une seconde double décomposition avec 6 molécules d'oxyde de bore, pour former encore 6 molécules d'oxyde de bore et de potassium et 9 molécules de bore.

$$6\,Bo,K^3 + 6\,O^3\begin{cases}Bo\\Bo\end{cases} = 6\,O^3\begin{cases}Bo\\K^3\end{cases} + 9\,Bo,Bo$$

Au lieu d'oxyde de bore on peut employer, comme pour le silicium, du fluorure double de bore et de potassium.

Le bore est peu soluble dans l'eau à laquelle il communique une teinte jaune un peu verdâtre, il en est précipité par une dissolution de sel ammoniac. Si l'on évapore à sec cette dissolution, elle laisse le bore sous forme d'une croûte translucide, vert jaunâtre qui, par la dessiccation, se fendille et se réduit en poudre. Mais le bore chauffé dans le vide ou dans un gaz ne renfermant pas d'oxygène, perd sa solubilité dans l'eau.

§ 161. *Propriétés chimiques.* — Le bore se combine directement à l'oxygène, mais il faut l'aide d'une haute température, et la combustion est bientôt arrêtée par le composé formé qui entoure le bore et le préserve du contact de l'oxygène. Les corps oxydants le transforment en oxyde de bore ; si l'on chauffe du bore avec de l'oxyde de nitryle et de potassium, il se produit une réaction violente souvent accompagnée d'une détonation et il se forme de l'oxyde de bore ; le bore adamantin n'est pas attaqué. La soude caustique bouillante et concentrée n'altère pas le bore adamantin, mais à la chaleur rouge la soude caustique le dissout lentement. Le bore est aussi oxydé par l'oxyde de nitryle et l'eau régale. A la chaleur rouge, le bore brûle dans le chlore et se transforme en chlorure de bore gazeux. Il se combine aussi au fluor directement ; et au rouge blanc il s'unit au soufre. Mais on n'a pu le combiner à l'hydrogène, à l'iode, au phosphore et à l'arsenic. On connaît une combinaison de bore avec l'azote.

On rencontre le bore dans la nature en combinaison avec l'oxygène à l'état d'oxyde de bore.

Le bore n'a pas d'usage.

SILICIUM. = Si,Si.

§ 162. Comme la molécule du bore, la molécule du silicium est triatomique et dérive de 3 molécules d'hydrogène en substituant à l'hydrogène le radical silicium ; elle est donc représentée par Si,Si.

Poids atomique. — Nous déterminons le poids atomique du silicium

de la même manière que celui du bore. 100 parties d'oxyde de silicium contiennent :

Silicium	47,06
Oxygène	52,94
	100,00.

La quantité de silicium qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène, sera :

$$47,06 : 52,94 = x : 48$$
$$x = 42,67.$$

Cette quantité est substituée à 6 atomes d'hydrogène, la valeur du poids de l'atome de silicium équivalent de 3 atomes d'hydrogène sera la moitié de cette quantité, soit : 21,33.

§ 163. *Propriétés physiques.* — Le silicium est un corps solide pulvérulent, d'un brun jaunâtre, il est fixe, infusible aux feux les plus violents, il est plus dense que l'eau, insipide, inodore. Il se distingue du bore par sa couleur un peu plus foncée.

Propriétés chimiques. — Le silicium se combine directement à l'oxygène, mais à une haute température ; alors il brûle, mais sa combustion est incomplète, elle est arrêtée par l'oxyde de silicium qui se forme, recouvre le silicium et empêche son contact avec l'air. Si le silicium a été chauffé au rouge blanc, il ne peut plus brûler, même lorsqu'on le chauffe avec des corps oxydants comme le nitre et l'oxyde de sesquichloryle et de potassium.

Le silicium se combine directement au soufre et aux métaux négatifs de la série chlorique, mais non au phosphore. Il paraît se combiner par voie indirecte avec l'hydrogène. Quand on chauffe du silicium avec de l'oxyde de potassium et d'hydrogène, il s'oxyde rapidement, il se dégage de l'hydrogène et il se produit de l'oxyde de silicium et de potassium. Le silicium n'est attaqué par aucun acide, même l'eau régale. Le fluorure d'hydrogène seul le dissout à l'état de fluorure de silicium gazeux qui se dégage. Une dissolution de potasse le dissout également avec dégagement d'hydrogène. Le silicium calciné n'est plus soluble dans le fluorure d'hydrogène liquide et la potasse, même par l'ébullition ; mais il se dissout facilement dans un mélange de fluorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle. Le silicium et très-répandu dans la nature en combinaison avec l'oxygène constituant la silice ou oxyde de silicium.

M. Sainte-Claire-de-Ville a trouvé qu'il existait, comme pour le bore, deux autres variétés de silicium qu'il a appelées *silicium adamantin* et *silicium graphitoïde.*

Le silicium adamantin se présente en petits cristaux d'un gris d'acier,

possédant l'éclat métallique, il est très-dur et coupe le verre. Il résiste à l'action de tous les corps même du fluorure d'hydrogène, il n'est attaqué que par un mélange de fluorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle.

La silicium graphitoïde se présente en lamelles brillantes, opaques, ressemblant au graphite cristallisé dans les fontes de fer, seulement son éclat est plus métallique et sa couleur tire plus sur le gris de plomb, il est dur et raye le verre. Sa densité est de 2,482. Il est bon conducteur de l'électricité. Il ne brûle pas à l'air, mais il brûle dans l'oxygène en donnant lieu à de l'oxyde de silicium. Il n'est attaqué que par un mélange de fluorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle.

§ 164. *Préparation.* — On introduit dans un tube de verre bien sec fermé à un bout, un mélange de fluorure double de silicium et de potassium avec du potassium ou du sodium, et on chauffe avec quelques charbons. On reprend par l'eau froide qui dissout le fluorure de potassium et laisse le silicium insoluble que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. Il se produit ici deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition le radical silicium s'échange pour du potassium pour former du fluorure de potassium et du siliciure de potassium.

$$2\,Fl^9\begin{cases}Si^2\\K^3\end{cases} + 12\,K,K = 18\,FlK + 4\,Si,K^3$$

Fluorure double de silicium et de potassium.	Potassium.	Fluorure de potassium.	Siliciure de potassium.

Le siliciure de potassium, par une seconde double décomposition avec 2 molécules de fluorure double de silicium et de potassium, donne 18 molécules de fluorure de potassium et 4 molécules de silicium.

$$4\,Si,K^3 + 2\,Fl^9\begin{cases}Si^2\\K^3\end{cases} = 18\,Fl,K + 4\,Si,Si.$$

M. Sainte-Claire-de-Ville a obtenu les deux autres variétés de silicium, dans la même expérience, en faisant passer du gaz fluorure de silicium (Fl^3,Si) sur du sodium placé dans une petite nacelle de porcelaine introduite dans un tube de même matière et chauffé au rouge. Il a retiré alors la nacelle et il a traité la matière par l'eau pour dissoudre le fluorure de sodium. Il a alors placé le silicium dans un creuset et il l'a recouvert de chlorure de sodium pour le protéger du contact de l'air. Il a chauffé le creuset à une température élevée, le silicium s'est fondu, puis il l'a laissé refroidir. Une partie du silicium a cristallisé et l'autre est restée en lamelles. La réaction qui se passe est la suivante : Le fluorure de silicium échange son silicium pour former du fluorure de sodium et du siliciure de sodium :

$$Fl^3,Si + 3\,Na,Na = 3\,Fl,Na + Si,Na^3.$$

Mais le siliciure de sodium, en présence d'une autre molécule de fluorure de silicium, donne, par une seconde double décomposition, du fluorure de sodium et du silicium :

$$Si,Na^3 + Fl^3,Si = 3\,Fl,Na + Si,Si.$$

B. DES MÉTAUX POSITIFS.

§ 165. Les métaux positifs dérivent du type hydrogène par la substitution d'un radical positif au radical hydrogène. Selon que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène, on obtient :

1°. Les dérivés primaires ou hydrures positifs.

2°. Les dérivés secondaires ou métaux positifs proprement dits.

Les dérivés primaires sont peu nombreux.

Les dérivés secondaires comprennent les corps que les chimistes appellent métaux.

La molécule de tous les métaux positifs est monatomique, il faut en excepter la molécule des métaux positifs de la série aluminique, qui est triatomique.

Les métaux positifs ont tous un caractère commun, c'est que, en se combinant avec l'oxygène, ils donnent tous des oxydes positifs ; cependant plusieurs peuvent, dans ce cas, donner aussi des oxydes négatifs.

Pour faciliter l'étude de ces corps, nous les avons divisés en sept séries, chacune d'elles renfermant les corps qui se ressemblent sous le rapport de leurs caractères chimiques.

Voici ces séries homologues avec les corps qu'elles renferment :

1. *Série hydrique.*

Cette série comprend . l'hydrogène, le potassium, le sodium, l'ammonium, le lithium, le cœsium et le rubidium.

2. *Série barylique.*

Elle contient : le baryum, le strontium, le calcium et le magnésium.

3. *Série aluminique.*

Nous rangeons dans cette série : l'aluminium, le glucinium, le zirconium, le thorium, l'Yttrium, l'erbium, le terbium, le lanthane et le didynium.

4. *Série ferrique.*

Les métaux de cette série sont : le molybdène, le tungstène, le vanadium, le chrôme, le manganèse, le cérium, le fer, le cobalt, le nickel et l'uranium.

5. *Série stannique.*

Cette série renferme : l'étain, le bismuth, le plomb, le thallium, le



zinc, le cadmium, le titane, le tantale, le pélopium, le niobium et l'ilménium.

6. *Série cuivrique.*

Elle contient : le cuivre, le mercure et l'argent.

7. *Série platinique.*

Cette série comprend : l'or, le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium et le ruthénium.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES MÉTAUX POSITIFS.

§ 166. *Action des métaux négatifs de la série sulfurique.* — L'oxygène agit sur les métaux positifs d'une manière toute différente, suivant qu'il est sec ou humide.

A la température ordinaire. l'oxygène sec ne se combine qu'à un petit nombre de métaux positifs qui sont : le potassium, le sodium, le lithium, le baryum et le calcium. Mais à une chaleur plus ou moins élevée, l'oxygène sec se combine à tous les métaux positifs sauf quelques-uns, ce sont : l'argent de la sixième série et les métaux positifs de la septième. Cette combinaison est toujours très-énergique, il se produit un dégagement de chaleur très-considérable accompagnée quelquefois d'émission de lumière ; la combustion est bien plus vive si le métal est très-divisé que s'il est agrégé parce qu'il présente alors une plus grande surface à l'oxygène. Lorsque le métal est agrégé, et que l'oxyde qui résulte de la combustion n'est pas fusible à la température à laquelle on opère, l'oxydation n'est que superficielle parce que l'oxyde forme une couche qui enveloppe le métal et le préserve contre l'action de l'oxygène, c'est ce qui arrive pour la plus grande partie des métaux. Si le métal est volatil, comme le zinc par exemple, l'oxydation est complète, si toutefois la température est assez élevée pour volatiliser le métal ; dans ce cas, c'est le métal en vapeur qui brûle et il y a toujours émission de lumière.

Lorsque l'oxygène est humide, il agit à la température ordinaire sur tous les métaux positifs excepté sur ceux qui ne se combinent pas à l'oxygène sec et sur l'hydrogène. Ainsi, l'eau augmente ici l'affinité du métal pour l'oxygène, on attribue cela à la grande tendance que possèdent les oxydes dérivés secondaires de faire la double décomposition avec l'eau pour former des oxydes dérivés primaires ou oxydes hydratés. Certains métaux positifs, tels que le potassium, le sodium, le calcium, etc., font la double décomposition avec l'eau à la température ordinaire pour donner des oxydes hydratés et un dégagement d'hydrogène ; ces métaux seront alors oxydés à la fois par l'oxygène libre et par l'eau ; tous les autres ne réagissent qu'avec l'oxygène seul. Dans cette action

de l'oxygène humide sur les métaux positifs, il se forme d'abord un oxyde dérivé secondaire :

$$4\,Fe,Fe \quad + \quad 3\,O,O \quad = \quad 2\,O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$$

Fer. Oxygène. Oxyde de ferricum.

L'oxyde formé fait ensuite la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde dérivé primaire :

$$O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} \quad + \quad 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad = \quad 2\,O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases}$$

Oxyde de ferricum et d'hydrogène.

Cette oxydation par l'oxygène humide est toujours très-lente et n'est jamais que superficielle, parce que l'oxyde qui en résulte forme sur le métal une couche qui le garantit contre toute action de l'oxygène. On remarque cependant pour certains métaux un phénomène contraire ; lorsqu'une certaine quantité d'oxyde s'est formée à sa surface, l'oxydation marche plus rapidement et après un temps assez long tout le métal est oxydé jusque dans l'intérieur de la masse; c'est ce qui se passe avec le fer. Lorsqu'on expose au contact de l'air une barre de fer humectée avec de l'eau, elle ne tarde pas à s'oxyder, à se recouvrir de rouille ; l'action est d'abord lente, mais elle s'accélère aussitôt qu'il s'est formé une certaine quantité de rouille ; alors on remarque qu'il se dégage une assez grande quantité d'hydrogène ce qui prouve évidemment que l'eau est décomposée et que l'oxydation se continue par l'oxygène de l'eau dont l'hydrogène se dégage. Pour expliquer ce phénomène, on suppose que la première oxydation à lieu par l'oxygène libre, la couche d'oxyde ainsi formé constitue avec le fer une pile voltaïque dans laquelle le fer est l'élément électro-positif, cette pile décompose l'eau en hydrogène qui se dégage et en oxygène qui agit sur le métal, de sorte qu'après un certain temps tout le fer est tranformé en oxyde. C'est en se basant sur ce phénomène que l'on a imaginé de préserver le fer de tout oxydation en le recouvrant d'un autre métal plus électro-positif que lui, tel que le zinc. C'est ce dernier qui devient alors l'élément électro-positif et qui s'oxyde ; mais l'oxydation du zinc s'arrête bientôt elle n'estque superficielle. Le fer ainsi préparé est appelé *Fer galvanisé*.

L'air agit de la même manière que l'oxygène, seulement l'action est plus lente, parce que l'oxygène y est dilué dans 4 parties d'azote· Mais l'air renferme, outre l'oxygène, de l'oxyde de carbonyle, ce qui fait que, si l'air est constamment renouvelé, par exemple si l'on opère à l'air libre, l'oxygène de l'air agit d'abord sur lo métal, puis l'oxyde de carbonyle réagit sur l'oxyde formé, de sorte que, dans ce

cas, le résultat de la réaction n'est plus un oxyde simple, mais un oxyde double de carbonyle et du métal.

Le soufre agit sur les métaux positifs de la même manière que l'oxygène. A l'aide de la chaleur tous les métaux positifs, sauf l'hydrogène, se combinent directement au soufre, soit en les chauffant ensemble, soit en faisant passer de la vapeur de soufre sur le métal chauffé au rouge. L'action du soufre sur les métaux est toujours très-énergique, elles est presque toujours accompagnée d'émission de lumière. Quelques-uns présentent même ce phénomène à froid, il suffit de broyer ensemble du mercure avec du soufre dans un mortier pour en opérer la combinaison. La présence de l'eau peut faire opérer la combinaison à la température ordinaire avec certains métaux ; si l'on arrose d'eau un mélange de limaille de fer et de fleurs de soufre, la masse s'échauffe considérablement par la combinaison qui s'opère. Le sélénium et le tellure agissent probablement de la même manière que le soufre.

§ 167. *Action des métaux négatifs de la série chlorique.* — Tous les métaux positifs se combinent directement au chlore. Cette action du chlore sur les métaux est bien plus énergique que celle de l'oxygène, c'est ainsi qu'un grand nombre de métaux se combinent à froid au chlore avec dégagement de chaleur et de lumière; ceux qui ne produisent pas ce phénomène à froid, le produisent à chaud. On ne remarque pas toujours ce phénomène dans la combinaison de l'oxygène avec les métaux positifs, parce qu'il se forme des oxydes fixes qui recouvrent le métal et empêchent l'action de se propager; il n'en est pas ainsi des chlorures, qui sont presque tous volatils, et qui, par conséquent, se dégagent au fur et à mesure qu'ils se forment.

Le brôme et l'iode se comportent comme le chlore vis-à-vis des métaux positifs, seulement comme ils sont moins électro-négatifs, leur action est plus faible.

Le fluor possède aussi une grande affinité pour les métaux. Le cyanogène se comporte de la même manière avec certains métaux.

§ 168. *Action des métaux négatifs de la série phosphorique.* — L'azote possède peu d'affinité pour les métaux positifs, on connait très-peu d'azotures.

A l'aide de la chaleur, le phosphore et l'arsenic se combinent directement avec la plupart des métaux positifs, mais l'arsenic s'y combine bien plus facilement que le phosphore, il suffit de chauffer le métal avec de l'arsenic pour que la combinaison s'opère. Le phosphore se combine, dans le même cas, avec les métaux positifs des deux premières séries, mais pour le combiner aux autres métaux, il faut faire passer de la

vapeur de phosphore sur le métal chauffé suffisamment.

L'antimoine se combine avec quelques métaux, mais on ne connaît pas bien dans quels rapports ont lieu ces combinaisons.

§ 169. *Action du carbone.* — Les seules combinaisons connues du carbone avec les métaux sont celles qu'il forme avec le fer et qui constituent les fontes, les aciers, le fer doux ; on cite encore une combinaison du carbone avec le potassium. Des expériences récentes ont prouvé que les fontes et les aciers n'étaient pas des composés de fer et de carbone seulement, on y a constaté la présence de l'azote ; ces combinaisons seraient donc des *azoto-carbures,* et non des carbures simples. Il est donc douteux que le carbone pur puisse se combiner aux métaux positifs.

§ 170. *Action des métaux négatifs de la série borique.* — Le nombre de ces combinaisons est aussi très-restreint, on cite les combinaisons du bore avec le fer et le platine ; celles du silicium avec le potassium, le fer, le platine et l'argent ; l'existence de ces composés n'est pas encore bien constatée.

§ 171 *Action des métaux positifs entr'eux.*—Tous les métaux positifs dont le point de fusion n'est pas très-élevé se combinent entr'eux très-facilement ; dans le cas contraire, la combinaison a lieu avec plus de difficulté ; cependant les métaux peu fusibles peuvent se combiner avec les métaux très-fusibles. Ces combinaisons des métaux positifs entr'eux ont reçu le nom particulier d'*alliages*.

On a d'abord cru que les métaux positifs ne se combinaient pas en proportions définies, c'est là une erreur ; il est vrai que la combinaison se fait en toutes proportions, mais si par un procédé quelconque on sépare l'excès d'un des deux métaux, il reste une combinaison à proportion définies. C'est ainsi que le mercure forme, avec la plupart des métaux, une combinaison liquide qui a reçu le nom d'*amalgame ;* si l'on met du mercure en excès, puis si l'on presse la combinaison dans une peau de chamois, l'excès de mercure passe à travers la peau et il reste dans cette dernière un amalgame à proportions définies. On remarque encore que, si l'on fond un alliage et si on le laisse ensuite refroidir lentement, il arrive un instant où le thermomètre que l'on y a plongé reste stationnaire, à ce moment on peut voir qu'il se forme des cristaux, provenant de la cristallisation de l'alliage à proportions définies. Lorsque cette cristallisation est terminée, le thermomètre continue à baisser et la masse se solidifie. Tous les alliages sont solides, excepté ceux qui renferment du potassium, du sodium et un excès de mercure ; tous sont brillants, opaques et bons conducteurs du calorique et de l'électricité.

Dans les arts, on emploie rarement les métaux à l'état de pureté, on

les allie presque toujours à d'autres métaux suivant les besoins, et en prenant en considération les motifs que nous allons exposer.

Les alliages sont plus fusibles que les métaux qui les composent ; c'est cette propriété qui les fait employer pour souder leurs éléments, ainsi pour souder le plomb et l'étain on se sert d'un alliage de plomb et d'étain ; un alliage d'or et d'argent sera employé pour souder l'or et l'argent.

En général, les alliages sont plus durs que les métaux qui y entrent. L'argent étant trop mou pour l'employer à l'état de pureté dans la fabrication de la monnaie et des bijoux, on le rend plus dur en y alliant 1/10 de cuivre. C'est pour le même motif qu'on allie à l'or un peu de cuivre. Le cuivre rouge, pur, ne présente pas assez de dureté pour certains usages industriels, on augmente sa dureté en l'alliant à 1/3 de zinc et il constitue le laiton, ou bien en y alliant une certaine quantité d'étain et il forme alors le métal des cloches, le bronze, etc.

On peut ainsi en mariant entr'eux les métaux en quantités convenables obtenir des alliages qui satisfont tous les besoins. Ainsi le plomb est trop mou et l'antimoine trop cassant, en fondant ensemble et en proportions déterminées ces deux métaux, on obtient un alliage qui est employé pour la fabrication des caractères d'imprimerie. Nous reviendrons du reste sur tous ces alliages. On prépare les alliages en fondant ensemble les métaux que l'on veut combiner, et en remuant bien le mélange avec une perche de bois vert ; les gaz et l'eau qui se dégagent du bois font bouillonner la masse et contribuent ainsi à obtenir un tout bien homogène.

Si leurs oxydes sont décomposés par le charbon, on pourra obtenir un alliage de deux métaux en chauffant ensemble à une température suffisante, leurs oxydes mélangés de charbon.

PRÉPARATION DES MÉTAUX POSITIFS.

§ 172. On rencontre les métaux dans la nature en combinaison avec l'oxygène, avec le soufre ou avec l'arsenic. Quelques-uns s'y trouvent à l'état natif, ce sont ceux qui ont peu d'affinité pour l'oxygène, tels que l'or, le platine et l'argent ; il en existe encore quelques autres comme le fer, le cuivre, etc., qui s'y rencontrent à l'état de pureté, mais ce sont des raretés minéralogiques.

On extrait les métaux de ces combinaisons par plusieurs procédés que nous allons exposer :

1°. Par la réduction d'un oxyde au moyen du charbon ou de l'hydrogène ; on peut obtenir de cette manière un très-grand nombre de métaux tels que le fer, le zinc, etc.

2°. Par la réduction de leur chlorure au moyen du potassium et du sodium, c'est ainsi que se préparent l'aluminium, le magnésium, etc.

3°. Par la décomposition d'un sulfure au moyen du fer. Les métallurgistes emploient ce procédé pour extraire le plomb de son sulfure.

4°. Par la décomposition, sous l'influence de l'eau, d'un sel oxygéné soit au moyen d'un oxyde ou d'un métal réducteur. Par exemple, lorsqu'on plonge une lame de fer bien polie dans une dissolution d'un sel de cuivre, le cuivre se précipite sur le fer.

5°. En décomposant par la pile soit un sel, soit un oxyde contenant le métal comme radical positif, c'est ainsi qu'on prépare le calcium, le baryum.

I. — SÉRIE HYDRIQUE.

§ 173. Nous rangeons dans cette série, l'hydrogène, le potassium, le sodium, l'ammonium, le lithium, le rubidium et le cœsium. On les appelle encore métaux alcalins.

L'hydrogène seul est gazeux. Les autres métaux de ce groupe sont solides à la température ordinaire, mais à une faible température, ils se fondent, se volatilisent et peuvent être distillés. Ils possèdent un brillant éclat dans la cassure fraiche, mais il se ternit immédiatement à l'air. Leur densité est inférieure à celle de l'eau. Ces corps se comportent de la même manière avec les métaux négatifs, pour lesquels ils ont une affinité puissante, les composés qu'ils donnent par leur combinaison avec ces corps ont tout-à-fait le même mode de formation, les mêmes propriétés, au point qu'on peut les remplacer l'un par l'autre dans les réactions chimiques.

Ils s'oxydent très-rapidement à l'air même à la température ordinaire, et si on les chauffe, ils brûlent avec une flamme violacée en donnant des oxydes qui ont les mêmes formules; si on laisse l'action de l'air se prolonger, celui-ci agit alors sur l'oxyde formé par son oxyde de carbonyle et on obtient de l'oxyde de carbonyle et du métal. La grande altérabilité de ces métaux exige qu'on les conserve à l'abri de l'air, dans des flacons contenant de l'huile de naphte; on ne peut employer l'eau parce que nous verrons plus tard que ces corps font la double décomposition avec l'eau à la température ordinaire. L'hydrogène ne se combine à l'oxygène qu'à l'aide de la chaleur. Ces métaux se combinent au soufre à l'aide de la chaleur; il suffit de les plonger dans le chlore pour opérer leur combinaison avec ce gaz, avec production de lumière. L'hydrogène ne s'y combine qu'indirectement. Sauf l'hydrogène, ils se combinent directement au phosphore et à l'arsenic; on cite des combinaisons du potassium avec le bore, le silicium et le carbone.

On obtient le potassium et le sodium en décomposant leurs oxydes par le charbon.

Ces deux corps se rencontrent dans la nature en combinaison avec l'oxygène dans les végétaux, dans beaucoup de roches et avec le chlore les eaux de la mer.

Leur molécule est monatomique et dérive de une molécule d'hydrogène H,H, en remplaçant l'hydrogène par une quantité équivalente de radical.

HYDROGÈNE. = H,H.

§ 174. (Voir § 96.)

POTASSIUM. = K,K.

§ 175. La molécule du potassium est représentée par K,K.

Poids atomique. — Nous avons déterminé au § 76 la valeur du poids atomique du potassium que nous avons trouvée être 39.

§ 176. *Etat naturel.* — Le potassium est très-répandu dans la nature. On le rencontre combiné à l'oxygène dans le produit de l'incinération des végétaux, dans beaucoup de roches volcaniques tels que le feldspath, le mica, etc. On le trouve en combinaison avec le chlore dans l'eau de la mer.

Préparation. — On prépare le potassium en décomposant son oxyde par le charbon à une haute température. On emploie de préférence l'oxyde de carbonyle et de potassium qui coûte moins cher, et afin d'obtenir un mélange intime de charbon et d'oxyde, chose essentielle à la réussite de l'opération, on se sert d'un sel organique à radical positif de potassium et que l'on décompose à l'aide de la chaleur. On prend à cet usage le tartre brut qui ne coûte pas très-cher et on le calcine. Le tartre calciné est mélangé avec 1/10 de son poids de charbon de bois réduit en poudre fine, et on introduit le mélange dans une cornue en fer A (fig. 35) que l'on chauffe graduellement au rouge blanc dans un fourneau F. Les vapeurs de potassium s'échappent par un tube en fer *f* d'environ 30 à 40 centimètres de longueur et vissé sur la cornue; ce tube les conduit dans un récipient en cuivre C bien refroidi et renfermant de l'huile de naphte. Ce récipient porte en outre deux tubulures; l'une *a*, sur lequel on adapte un tube par où les gaz qui se dégagent avec le potassium s'échappent; l'autre *b*, bouchée avec un bouchon, est placée en regard du tube *f*, elle sert à pouvoir déboucher ce dernier avec une baguette de fer en cas où il viendrait à s'obstruer.

On règle le tirage du fourneau au moyen d'un régistre R placé dans la cheminée. Quand il ne se dégage plus de gaz, l'opération est terminée.

Le potassium ainsi obtenu n'est pas pur, il renferme toujours du charbon. Pour le purifier, il faut le distiller dans un vase en fer et condenser les vapeurs dans un récipient contenant de l'huile de naphte.

§ 177. *Propriétés physiques.* — Le potassium est un corps solide qui est cassant à 0°, malléable à 10°; à 15° il est mou comme de la cire et se laisse facilement couper au couteau ; dans la cassure fraîche il a une couleur d'un blanc d'argent, et un éclat métallique brillant mais qui se ternit bientôt à l'air parce qu'il se recouvre d'une couche d'oxyde; c'est pourquoi on le conserve dans l'huile de naphte pour le préserver du contact de l'air. Le potassium se fond à 55°; il faut opérer sa fusion dans l'huile de naphte, parce que, au contact de l'air, il s'enflammerait ; à la chaleur rouge il se volatilise en produisant des vapeurs vertes émeraudes et on peut le distiller; cette distillation doit être faite dans un courant de gaz non combustible et qui n'ait pas d'action sur le potassium, tel que l'azote, pour éviter l'oxydation du métal.

La densité du potassium est de 0,865, à 15°.

Propriétés chimiques. — Le potassium possède une grande affinité pour l'oxygène; c'est ainsi qu'il s'oxyde très-rapidement au contact de l'air, même à la température ordinaire; l'oxyde formé fait ensuite la double décomposition avec l'humidité de l'air pour donner de l'oxyde de potassium et d'hydrogène, enfin l'oxyde de carbonyle de l'air réagit à son tour sur ce dernier pour le transformer en oxyde de carbonyle et de potassium. Voici ces réactions exprimées par doubles décompositions :

$$\underset{\text{Potassium.}}{K,K} + \underset{\text{Oxygène.}}{O,O} = \underset{\text{Oxyde de potassium.}}{2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Oxyde de potassium et d'hydrogène.}}{2\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.}$$

$$2\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + \underset{\text{Oxyde de carbonyle.}}{O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Oxyde de carbonyle et de potassium.}}{O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Lorsqu'on chauffe le potassium au contact de l'air, il brûle avec une flamme violette, en donnant de l'oxyde de potassium $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$ ou du suroxyde de potassium $O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$ suivant qu'il est en présence d'une plus ou moins grande quantité d'oxygène.

A l'aide de la chaleur, il se combine directement au soufre, au sélénium et au tellure, avec dégagement de lumière.

Le potassium possède une grande affinité pour les métaux négatifs de la série chlorique; il suffit de plonger un morceau de potassium dans le gaz chlore pour qu'il s'enflamme spontanément. Si on le chauffe dans le cyanogène, il y brûle en donnant du cyanure de potassium.

Cette grande affinité du potassium pour l'oxygène et le chlore le fait employer pour enlever l'oxygène et le chlore à un grand nombre de composés. C'est ainsi que si on le chauffe, il s'enflamme et brûle dans tous les gaz qui contiennent de l'oxygène, tels que : l'oxyde d'azote, le suroxyde d'azote, l'oxyde de carbonyle, le suroxyde de carbone, etc. Il peut brûler aussi dans le sulfure d'hydrogène, le phosphure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, etc.

D'après Guay-Lussac et Thénard, si l'on chauffe du potassium dans du gaz hydrogène, à une température inférieure au rouge, il absorbe ce gaz et se convertit en une masse grise pulvérulente, qui, traitée par le mercure, dégage de l'hydrogène tandis que le potassium s'amalgame au mercure, et qui, jetée dans l'eau s'enflamme et donne un quart de plus d'hydrogène que le potassium non hydrogéné. Ce fait semblerait prouver qu'il existe une combinaison de potassium avec l'hydrogène, c'est-à-dire un *hydrure de potassium*.

L'azote paraît former avec le potassium un azoture qui aurait pour formule $Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$ et que l'on obtient par l'action d'un courant d'ammoniaque sur le potassium à l'aide de la chaleur.

Le potassium se combine aussi à l'aide de la chaleur avec le phosphore et l'arsenic, et il y a émission de lumière. On cite une combinaison du potassium avec le bore et le silicium ainsi qu'avec le carbone, cette dernière se trouverait dans le résidu charbonneux de la préparation du potassium.

SODIUM. = Na,Na.

§ 178. La molécule de sodium est représentée par Na,Na.

Poids atomique. — La grande analogie qui existe entre le sodium et le potassium, nous autorise à considérer comme valeur du poids atomique du sodium, la quantité de sodium qui peut se substituer à l'hydrogène dans le type eau pour former le premier oxyde de sodium. Cet oxyde est composé sur 100 parties de :

Sodium	74,17
Oxygène	25,83
	100,00.

La quantité de sodium qui se combine à 1 atome ou 16 d'oxygène sera donnée par la proportion :

$$74,17 : 25,83 = x : 16$$

$$x = 45,94.$$

Cette valeur étant la quantité qui se substitue à 2 atomes d'hydrogène dans le type, la valeur du poids de l'atome du sodium sera donc ;

$$1/2\ x = 22,97.$$

§ 179. *Etat naturel.* — Le sodium est très-répandu dans la nature : combiné au chlore il constitue le sel marin que l'on trouve dans l'eau de la mer et dans certaines sources, et le sel gemme qui forme des couches puissantes au sein de la terre. On le rencontre encore dans les plantes marines en combinaison avec le brôme et l'iode. Enfin le sodium entre dans la composition de certaines roches volcaniques à l'état d'oxyde de silicium et de sodium.

Préparation. — On prépare le sodium par le même procédé et avec le même appareil que le potassium, en chauffant à une température elevée un mélange parfait de charbon et d'oxyde de carbonyle et de sodium.

§ 180. *Propriétés physiques.* — Les propriétés physiques du sodium sont les mêmes que celles du potassium. Le sodium possède aussi une couleur d'un blanc d'argent et un éclat brillant qui se ternit promptement à l'air; on le conserve dans l'huile de naphte.

A 0° il est cassant, mais vers 15° il devient assez mou pour se laisser couper au couteau, et vers 50° il est mou comme la cire; enfin à 90° il se fond et se volatilise, on peut alors le distiller comme le potassium, mais il est plus volatil que ce dernier.

Sa densité est de 0,972.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du sodium sont analogues à celles du potassium. Il possède aussi une grande affinité pour l'oxygène avec lequel il se combine à la température ordinaire ; si on le touche avec un corps chaud, il s'enflamme, et donne lieu à des oxydes plus ou moins oxygénés selon la quantité d'oxygène mise en présence du métal.

A l'aide de la chaleur, il se combine directement au chlore, au brôme, à l'iode, au phosphore et à l'arsenic, en donnant des composés semblables à ceux que forme le potassium avec ces mêmes corps. Il donne aussi un azoture analogue à l'azoture de potassium.

AMMONIUM. — AzH^4,AzH^4.

Ce métal n'a pas encore été isolé jusqu'aujourd'hui, cependant son existence est bien constatée, car on peut le faire entrer en combinaison



avec les autres corps. Les composés de l'ammonium ont une grande analogie avec ceux du potassium, c'est pourquoi nous rangeons ce métal dans la série hydrique à côté du potassium. Nous reviendrons plus tard sur la composition de l'ammonium et sur ces composés.

LITHIUM = Li,Li.

La molécule du lithium a pour formule Li,Li.

§ 181. *Poids atomique.* — L'oxyde de lithium a même mode de formation que les oxydes de potassium et de sodium, c'est-à-dire qu'il dérive du type eau $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ en substituant le radical Li au radical H ; seulement on ne connaît que l'oxyde dérivé primaire, c'est-à-dire celui où une moitié seulement de l'hydrogène du type est remplacée par le radical lithium ; de sorte que le poids de l'atome du lithium sera la quantité de ce corps qui est combinée à 1 atome ou 16 d'oxygène. Or, l'oxyde de lithium et d'hydrogène renferme sur 100 parties :

Lithium	27,44
Oxygène	68,28
Hydrogène . . .	4,28
	100,00.

La quantité de lithium combinée à 1 atome ou 16 d'oxygène sera donc :

$$27{,}44 : 68{,}28 = x : 16$$
$$x = 6{,}43.$$

On ne connaît pas encore bien les propriétés du lithium; c'est un métal très-rare qui a été découvert par Arfwedson dans quelques minéraux provenant des mines de fer d'Utoë, tels que la pétalite et la lepidolithe; il en a retiré l'oxyde de lithium. Ce dernier étant soumis à l'action de la pile, donne le lithium. Le lithium présente une grande analogie avec le potassium et le sodium par ses propriétés.

RUBIDIUM. = Rb,Rb.

§ 182. Ce métal a été découvert en 1860 par MM. Bunsen et Kirchhoff par l'analyse spectroscopique, dans la lépidolithe ou mica lithique de la Saxe; le même minéral de Rozena, en Moravie, a été analysé, il contient 0,0024 de rubidium. D'après M. Grandeau, les résidus de la fabrication du salpêtre en contiendraient une assez forte quantité qui proviendrait des salins de betterave, celle-ci enlevant au sol le chlorure de potassium et le nouveau métal qui s'y trouve en quantité extrêmement petite.

Les expériences de MM. Bunsen et Kirchhoff ont montré que le rubidium avait une grande analogie avec le potassium et donnait des composés semblables a ceux du potassium. Il s'ensuit que sa molécule devra être représentée par Rb,Rb.

L'analyse du chlorure de rubidium leur a donné :

Rubidium . . .	70,65
Chlore	29,35
	100,00.

Par analogie avec le potassium, ils en ont conclu que ce chlorure était formé de 1 atome de métal et 1 atome de chlore; donc le poids atomique, c'est-à-dire la quantité de rubidium qui se combine à 1 atome ou 35,50 de chlore, sera donné par la proportion :

$$70,65 : 29,35 = x : 35,50$$
$$x = 85,45.$$

M. Bunsen n'avait à sa disposition que peu de chlorure de rubidium et n'a pu par conséquent en séparer le métal que par la pile. Il plaça au pôle négatif du mercure et au pôle positif du platine pour enlever le chlore; il obtint ainsi au pôle négatif un amalgame de rubidium et de mercure sous forme d'une masse cristalline d'un blanc d'argent altérable à l'air en se recouvrant d'une couche d'oxyde de rubidium. Cet amalgame décomposait l'eau à la température ordinaire; et il se montre fortement électro-positif vis-à-vis du l'amalgame de potassium; ce qui a fait occuper au rubidium un rang plus élevé que le potassium dans la série électro-chimique.

Ce métal se comporte tout-à-fait comme le potassium.

COESIUM. = Cs,Cs.

§ 183. Ce métal a été découvert en même temps que le rubidium par MM. Bunsen et Kirchhoff, au moyen de leur méthode spectroscopique, dans les eaux de Dürckheim qui en contiennent 0,00017 sur 1000 parties, dans les eaux minérales de l'Ungemach, à Baden-Baden, dans celles de Wiesbaden et de Soden près de Francfort, ainsi que dans les eaux de Bourbonne-les-Bains ; il s'y trouve avec le rubidium.

Ce métal possède aussi une grande analogie avec le potassium et le sodium et sa molécule est représentée par Cs,Cs.

Poids atomique. — Comme le chlorure de rubidium, le chlorure de cœsium est isomorphe avec le chlorure de potassium et composé comme lui de 1 atome de chlore et 1 atome de cœsium. Or MM. Bunsen et Kirchhoff ont trouvé par l'analyse que ce composé était formé de :

Chlore	77,67
Cœsium	22,33
	100,00.

La quantité de cœsium qui se combine à 1 atome de chlore 35,50, ou son poids atomique, sera donné par la proportion :

$$77,67 : 22,33 = x : 35,50$$
$$x = 123,47.$$

M. Bunsen n'avait pas à sa disposition assez de matière pour pouvoir préparer du cœsium métallique; mais en décomposant par la pile une solution de chlorure de cœsium, il obtint un amalgame de cœsium d'une couleur blanc d'argent et à grain cristallin. Cet amalgame s'oxyde à l'air plus rapidement que celui du rubidium; il décompose l'eau à froid et se montre constamment électro-positif vis-à-vis de l'amalgame de potassium et de celui du rubidium. Le cœsium serait donc le corps le plus électro-positif jusqu'à présent connu, puis viendrait le rubidium, et ensuite le potassium, qui, précédemment occupait le premier rang.

II. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 185. Les métaux de cette série, appelés aussi alcalino-terreux, sont : Le *baryum*, le *strontium*, le *calcium* et le *magnésium*.

Les métaux de cette série se rapprochent beaucoup par leurs propriétés des métaux positifs de la première série. Ils sont solides à la température ordinaire, mais à la chaleur rouge ils se fondent; ils ne sont pas assez volatils pour pouvoir être distillés. Comme les métaux positifs de la première série, ils ont un beau brillant métallique dans la cassure fraîche, mais il se ternit promptement à l'air, dont ils absorbent l'oxygène même à la température ordinaire. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, ils prennent feu. Si l'action de l'air se prolonge, l'oxyde formé fait la double décomposition avec l'oxyde de carbonyle de l'air pour donner de l'oxyde de carbonyle et du métal. Comme les métaux de la première série on les conserve dans l'huile de naphte. Comme eux ils font la double décomposition avec l'eau, mais elle est plus lente, et le magnésium exige même l'aide d'une faible chaleur.

Ces métaux possèdent aussi une affinité puissante pour le soufre, le chlore, le phosphore et l'arsenic.

Par leur combinaison avec les métaux négatifs, ces corps donnent des composés qui se comportent de la même manière dans les réactions chimiques et qui ont des formules semblables. Ces corps ressemblent beaucoup aux métaux positifs de la première série, mais ils s'en distinguent, parce que, comme nous le verrons plus tard, leurs composés se comportent dans les réactions chimiques d'une manière toute différente que ceux des métaux de la série potassique.

La molécule des métaux de la série barytique est monatomique et dérive d'une molécule d'hydrogène H,H en substituant à l'hydro-

gène une quantité équivalente de radical positif. On les rencontre dans la nature à l'état de sels oxygénés à radical négatif sulfuryle et carbonyle et ces sels sont isomorphes.

BARYUM. = Ba,Ba.

§ 186. Sa molécule est représentée par Ba,Ba.

Poids atomique. — Le baryum forme avec l'oxygène deux oxydes, le premier oxyde est composé de :

Baryum	89,56
Oxygène	10,44
	100,00.

La quantité de baryum qui, dans ce composé, est combinée à 1 atome ou 16 d'oxygène sera donnée par la proportion :

$$89{,}56 : 10{,}44 = x : 16$$
$$x = 137{,}25.$$

La quantité de baryum qui s'est substituée à l'hydrogène du type eau pour former cet oxyde sera :

$$\tfrac{1}{2}\, x = 68{,}63.$$

C'est cette quantité qui se substitue à l'hydrogène dans toutes les réactions et que nous considérons cemme le poids atomique du baryum. Car si l'on attaque cet oxyde par du chlorure d'hydrogène, il se produit de l'eau et un chlorure de baryum composé de :

Baryum	65,95
Chlore	34,05
	100,00.

La quantité de baryum qui, dans ce composé, est combinée à 1 atome ou 35,50 de chlore, c'est-à-dire la quantité qui s'est substituée à l'hydrogène dans le type chlorure d'hydrogène, sera :

$$65{,}95 : 34{,}05 = y : 35{,}50$$
$$y = 68{,}62.$$

Lorsque l'eau est décomposée par le baryum, ce dernier se substitue à l'hydrogène pour former le premier oxyde. En un mot c'est toujours la quantité 68,63 de baryum qui, dans toutes les réactions, se substitue à 1 atome d'hydrogène.

Propriété. — Le baryum est un corps solide d'un beau blanc d'argent, il possède un brillant éclat métallique, mais qui se ternit promptement à l'air, on le conserve dans l'huile de naphte. Il est fusible à la chaleur rouge, il est volatil, mais pas assez pour être distillé, il est peu ductile; sa densité varie entre 4 et 5.

Le baryum se combine à l'oxygène de l'air à la température ordinaire,

et si on le chauffe au contact de l'air, il brûle avec une flamme rouge.

On n'a pu l'isoler jusqu'à présent que par la décomposition de son oxyde au moyen de la pile. Pour cela, on place sur une lame métallique une petite capsule faite avec de l'oxyde de baryum hydraté dans l'intérieur de laquelle on a placé du mercure. On fait communiquer le pôle positif avec la lame métallique et on introduit le pôle négatif dans le mercure; il se produit ainsi un amalgame de baryum et de mercure que l'on recouvre immédiatement d'huile de naphte pour le préserver de l'oxydation. En chauffant cet amalgame dans une cornue de verre, le mercure distille et le baryum reste dans la cornue.

On rencontre le baryum dans la nature à l'état d'oxyde de sulfuryle et de baryum, d'oxyde de carbonyle et de baryum.

STRONTIUM. = Sr,Sr.

§ 187. Sa molécule est représentée par Sr,Sr.

Poids atomique. — Nous déterminons le poids atomique du strontium, en admettant que l'oxyde de strontium est formé comme l'oxyde de baryum de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de strontium. L'oxyde de strontium (strontiane) est formé de :

Strontium	84,57
Oxygène	15,43
	100,00.

La quantité de strontium qui se combine à un atome ou 16 d'oxygène sera :

$$84{,}57 : 15{,}43 = x : 16$$
$$x = 87{,}69.$$

Le poids atomique du strontium $1/2\ x = 43{,}84$.

On rencontre le strontium dans la nature comme le baryum à l'état d'oxyde de sulfuryle et de strontium, d'oxyde de carbonyle et de strontium.

On l'obtient comme le baryum en décomposant l'oxyde de strontium par la pile.

Le strontium présente une grande analogie avec le baryum. C'est un métal d'un blanc d'argent, possédant l'éclat métallique, mais qui se ternit promptement à l'air dont il absorbe l'oxygène à la température ordinaire.

CALCIUM. = Ca,Ca.

§ 188. La molécule du calcium est représentée par Ca,Ca.

Poids atomique. — Tous les sels de calcium sont isomorphes avec les sels de baryum, on en déduit que les composés du calcium

renferment le même nombre d'éléments que les sels de baryum; que par conséquent l'oxyde de calcium (chaux) est formé de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de calcium. Or 100 parties de chaux renferment :

Calcium . . .	71,43
Oxygène . . .	28,57
	100,00.

La quantité de calcium qui se combine à 1 atome ou 16 d'oxygène sera donnée par la proportion :

$$71,43 : 28,57 = x : 16$$
$$x = 40.$$

Cette quantité remplaçant 2 atomes d'hydrogène dans le type eau, le poids de l'atome du calcium sera la moitié de cette valeur ou 20.

Propriétés. — Le calcium se rencontre dans la nature comme le baryum et le strontium à l'état d'oxyde de sulfuryle et de calcium et à l'état d'oxyde de carbonyle et de calcium constituant les roches calcareuses, c'est aussi dans ce dernier état qu'on le rencontre dans les os, mélangé avec de l'oxyde de phosphoryle et de calcium.

On le prépare aussi en décomposant l'oxyde de calcium par la pile.

Le calcium est un corps solide d'un blanc d'argent, possédant un brillant métallique qu'il perd bientôt à l'air, parce que le métal en absorbe l'oxygène à la température ordinaire pour se transformer en chaux. Le calcium ne se fond qu'à une température élevée.

MAGNÉSIUM. = Mg,Mg.

§ 189. La molécule du magnésium est représentée par Mg,Mg.

Poids atomique. — Le magnésium forme avec l'oxygène un composé bien connu et que l'on appelle *magnésie;* ce corps jouit de toutes les propriétés de l'oxyde de baryum et de l'oxyde de calcium, comme eux, il se forme lorsque le magnésium opère la double décomposition avec l'eau, de manière que une molécule d'oxyde de magnésium diffère de la molécule de l'eau en ce que l'hydrogène y est remplacé par une quantité équivalente ou 2 atomes de magnésium. Donc le poids atomique du magnésium sera la moitié de la quantité de magnésium qui peut se combiner à un atome ou 16 d'oxygène pour former de l'oxyde de magnésium. La magnésie est composée de :

Magnésium	60,21
Oxygène	39,79
	100,00.

Posons donc la proportion :

$$60,21 : 39,79 = x : 16$$
$$x = 24,21.$$

Poids atomique du magnésium $1/2$ x = 12,10.

Propriétés. — Le magnésium est un métal d'un blanc d'argent, il possède l'éclat métallique, mais il le perd promptement à l'air dont il absorbe l'oxygène; son affinité pour l'oxygène est cependant moindre que celle des métaux précédents. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle et se transforme en oxyde de magnésium. Le magnésium se fond à la chaleur rouge. Sa densité est de 1,87. Le magnésium brûle dans le chlore et la vapeur de soufre comme dans l'oxygène. Il ne fait pas la double décomposition avec l'eau comme les autres métaux de cette série, à la température ordinaire; à 30° elle commence et à 100° la réaction est vive.

On le prépare en décomposant son chlorure par le potassium. On place dans un creuset de platine quelques morceaux de potassium ou de sodium, et par dessus le chlorure de magnésium; on recouvre le creuset de son couvercle que l'on attache avec un fil de fer pour éviter qu'il ne soit projeté au loin pendant la réaction; puis on chauffe à la lampe à alcool. A la chaleur rouge, la réaction a lieu avec déflagration; le potassium s'empare du chlore et met le magnésium en liberté; on traite la masse par l'eau froide pour dissoudre le chlorure de potassium formé et le magnésium reste indissous, on le recueille sur un filtre. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives. La première a lieu entre 1 molécule de chlorure de magnésium et 1 molécule de potassium, pour former une molécule de chlorure de potassium et un composé de potassium et de magnésium :

$$Cl,Mg + K,K = Cl,K + Mg,K.$$

Ce dernier, en présence d'une molécule de chlorure de magnésium, donne lieu à une seconde molécule de chlorure de potassium et à 1 molécule de magnésium :

$$Mg,K + Cl,Mg = Cl,K + Mg,Mg.$$

III. — SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 190. Nous rangeons dans cette série les métaux positifs généralement connus sous le nom de *métaux terreux*, ce sont : L'aluminium, le glucinium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, le didymium, l'erbium et le terbium.

Les métaux positifs de cette série sont solides, lorsqu'ils sont agrégés ils possèdent l'éclat métallique, s'ils sont en poudre ils n'ont pas cet éclat, mais ils l'acquièrent par la compression.

Ils se distinguent des métaux de la série précédente, par leur affinité moindre pour l'oxygène, ils sont inoxydables à la température ordinaire,

mais si on les chauffe au rouge dans le gaz oxygène, ils brûlent avec un vif éclat; de leur action sur l'oxygène, il peut résulter deux genres de composés. Les uns dans lesquels un atome de radical positif est l'équivalent de un atome d hydrogène, les autres où l'atome de radical positif est léquivalent de 3/2 atomes d hydrogène; ce sont ces derniers qui sont généralement connus et contituent des oxydes réfractaires qui ont reçu le nom de *terres*. Ces oxydes, comme nous le verrons, sont très-stables et resistent parfaitement à l'action des autres corps même du carbone.

Ces métaux se combinent aussi directement au soufre et au chlore pour former des composés qui ont mêmes formules et qui correspondent aux oxydes. On rencontre ces métaux positifs dans la nature en combinaison avec l'oxygène constituant ce que nous avons appelé les *terres;* ou bien à l'état d'oxyde double de silicium et de radical positif.

On les prépare en décomposant leur chlorure par le potassium ou le sodium.

Nous considérons leurs molécules comme triatomiques, c'est-à-dire qu'elles dérivent de 3 molécules d'hydrogène en remplaçant 3 atomes d hydrogène par 2 atomes de radical positif; de sorte que leur formule générale est R^2,R^2 dérivant de H^3,H^3, car c'est la plus petite quantité de radical qui entre dans les réactions.

ALUMINIUM. = Al^2,Al^2.

§ 191. Sa molécule est représentée par Al^2,Al^2.

Poids atomique. — L'aluminium forme avec l'oxygène un composé qui est isomorphe avec l'oxyde de ferricum et qui par conséquent est formé du même nombre d'éléments, c'est-à-dire de 3 atomes d'oxygène et 4 atomes d'aluminium. L'analyse nous donne, pour cet oxyde d'aluminicum, la composition suivante :

Aluminium . . .	53,26
Oxygène	46,74
	100,00.

La quantité d'aluminium qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène pour former la molécule d'oxyde d'aluminicum sera donnée par la proportion :

$$53,26 : 46,74 = x : 48$$
$$x = 54,69.$$

Cette valeur représentant 4 atomes d'aluminium, le poids atomique de ce dernier sera donc :

13,68.

§ 192. *Propriétés.* — On obtient l'aluminium en décomposant son



chlorure par le potassium ou le sodium de la même manière que le magnésium.

Ainsi obtenu, l'aluminium se présente sous la forme d'une poudre grise qui prend sous le brunissoir un éclat métallique d'un blanc d'argent; il prend feu lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il décompose l'eau à une température de 100°, il est infusible aux feux de nos forges et sa densité est de 2,6.

On conçoit qu'un métal jouissant de telles propriétés ne présente aucun usage industriel. Mais M. Sainte-Claire-de-Ville a trouvé que le métal ainsi obtenu n'est pas l'aluminium pur, et en modifiant le procédé précédent, il a obtenu un métal qui possède des propriétés toutes différentes.

Ainsi, si l'on chauffe au rouge vif dans un creuset de porcelaine, la masse composée de chlorure de potassium ou de sodium et du métal, l'excès de chlorure d'aluminium se volatilise, et il reste une masse saline au milieu de laquelle se trouvent des petits globules d'aluminium parfaitement pur. Ce métal est d'un blanc d'argent, malléable et ductile, sa tenacité se rapproche de celle du fer; sa densité est de 2,50. Son point de fusion est peu différent de celui de l'argent et on peut le fondre à 440° et le couler à l'air sans qu'il brûle, et si on le refroidit lentement, il cristallise en octaëdres. Il ne décompose pas l'eau même à 100°. L'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle n'ont pas d'action sur lui à froid; le chlorure d'hydrogène le dissout avec dégagement d hydrogène.

On comprend combien un tel métal pourrait rendre de services si on pouvait l'obtenir à peu de frais, d'autant plus que son minérai qui est l'argile (oxyde de silicium et d'aluminium) existe en grande abondance dans la nature. Aussi les chimistes se sont-ils mis à la recherche d'un procédé d'extraction économique; plusieurs ont déjà été publiés, en voici les plus importants et ceux qui ont donné les plus beaux résultats.

M. Chapelle a introduit dans un creuset en terre refractaire un mélange d'argile pulvérisée, de sel marin et de charbon de bois en poudre et il a chauffé au rouge blanc. Après le refroidissement, il a retiré du creuset une scorie boursoufflée dans laquelle se trouvaient disséminés des petits globules d'un blanc d'argent d'aluminium pur.

M. Knowles a aussi indiqué un procédé qui consiste à décomposer le cyanure de potassium ou de sodium par le chlorure d'aluminium. Il prépare les cyanures en mélangeant de l'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium avec du charbon de bois pulvérisé en proportion suffisante pour transformer l'oxyde de carbonyle en suroxyde de carbone et pour décomposer l'alcali. Il place le mélange dans un fourneau en briques réfractaires et il chauffe suffisamment avec du charbon de bois,

Alors il fait passer à travers la masse un courant de gaz sortant des hauts-fourneaux. Il se forme des cyanures volatils que l'on condense par sublimation.

Pour obtenir l'aluminium, M. Knowles fait passer sur ces cyanures des vapeurs de chlorure d'aluminium, il se forme du chlorure de potassium ou de sodium et l'aluminium est réduit. L'addition d'alumine pure à ces substances augmente le rendement en métal.

Pour obtenir l'aluminium pur, M. Sainte-Claire-de-Ville a opéré de de la manière suivante : Il introduit dans un tube de verre de 4 centimètres de diamètre 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminicum anhydre. Par l'une des extrémités du tube, il fait arriver un courant d'hydrogène sec et pur, et il chauffe le tube légèrement. L'hydrogène sert seulement à chasser l'air du tube et à purifier le chlorure d'aluminicum; il se sépare de ce dernier une certaine quantité de chlorure d'hydrogène et il reste dans le tube du chlorure pur.

Le tube étant plein d'hydrogène, on y introduit des nacellès de porcelaine contenant chacune quelques grammes de sodium sec ; on chauffe le chlorure d'aluminicum pour le volatiliser. Il est décomposé avec incandescence par le sodium. Quand ce dernier a disparu, et que le chlorure de sodium formé a absorbé du chlorure d'aluminicum à saturation, on voit l'aluminium, en petits globules, baigner dans le chlorure multiple d'aluminicum et de sodium. On retire les nacelles, on les introduit dans un tube de porcelaine muni d'une allonge et on y fait passer un courant d'hydrogène ; on chauffe, le chlorure multiple se volatilise et vient se condenser dans l'allonge. L'aluminium reste dans les nacelles rassemblé en globules ; on peut alors fondre ces globules et les réunir en lingots.

C'est d'après ces principes que se fabrique aujourd'hui l'aluminium à l'usine de Salyndre (*), on décompose le chlorure double d'aluminicum et de sodium par le sodium. Ce chlorure multiple s'obtient aujourd hui à peu de frais depuis la découverte d'un minérai qui fournit de l'alumine pure par une opération très-simple ; ce minérai, qui contient de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la silice est pulvérisé et fondu avec du sel de soude On reprend la masse fondue par l'eau qui dissout l'alumine à l'état d'oxyde d'aluminicum et de sodium, et laisse indissous l'oxyde de fer et la silice à l'état d'oxyde de silicium, d'aluminicum et de sodium. On fait passer, dans la liqueur décantée, un courant d'oxyde de carbonyle qui précipite l'alumine. Celle-ci est mélangée avec du sel marin et du poussier de charbon de bois et chauffée dans un courant de gaz

(*) Revue universelle 7e année, 4e livraison. Fabrication de l'aluminium a l'usine de Salyndre par M. A. Stevart.



chlore qui produit du chlorure d'aluminicum et de sodium. Ce dernier est fondu avec du sodium sur la sole d un four à réverbère, on y ajoute alors de la cryolite qui est le seul fondant convenable, ce minérai est un fluorure double d'aluminicum et de sodium. Tel est, en peu de mots, la suite des opérations de la métallurgie de l'aluminium, nous renverrons pour les détails au mémoire cité.

GLUCINIUM. = Gl^2,Gl^2

§ 193. Sa molécule est représentée par Gl^2,Gl^2, elle est triatomique.

Poids atomique. — Il se détermine comme celui de l'aluminium, son oxyde est isomorphe avec l'oxyde d'aluminicum et est formé de 4 atomes de glucinium et 3 atomes d'oxygène. Sa composition est :

Glucinium . . .	36,74
Oxygène	63,26
	100,00.

$$36,74 : 63,26 = x : 48$$
$$x = 27,87$$

Le poids atomique du glucinium 1/4 x = 6,97.

Propriétés. — Le glucinium se présente sous la forme d'une poudre grise qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Chauffé au rouge à l'air, il devient incandescent et se transforme en oxyde. Il ne s'oxyde point à l'air à la température ordinaire, ni dans l'eau bouillante. Il ressemble à l'aluminium, on le prépare comme lui en décomposant son chlorure par le potassium ou le sodium.

Ce métal a été découvert par Wœhler dans l'émeraude qui est un oxyde triple de silicium, de glucinicum et d'aluminicum. Le glucinium se dissout dans les acides étendus. L'oxyde de potassium hydraté le dissout également avec dégagement d'hydrogène, mais l'ammoniaque ne l'attaque pas.

ZIRCONIUM. = Zr^2,Zr^2.

§ 194. Sa molécule Zr^2,Zr^2 est triatomique.

Poids atomique. — Le poids atomique du zirconium se détermine de la même manière que celui du glucinium ; son oxyde est formé de :

Zirconium . . .	73,69
Oxygène	26,31
	100,00.

$$73,69 : 26,31 = x : 48$$
$$x = 134,44.$$

Poids atomique 1/4 x = 33,81.

On obtient le zirconium en décomposant son fluorure par le potassium et on opère comme pour les métaux précédents ; seulement comme le zirconium se dépose difficilement dans l'eau, lorsqu'on reprend la masse par l'eau on ajoute un peu de chlorure d'ammonium qui facilite le dépôt.

Le métal se présente sous forme d'une poudre noire, qui prend sous le brunissoir l'éclat métallique, il fond très-difficilement. Il s'enflamme et s'oxyde lorsqu'on le chauffe au contact de l'air. Lorsqu'on chauffe ce métal avec un corps oxydant comme l'oxyde de sesquichloryle et de potassium ou le nitre, il brûle avec déflagration. Il s'enflamme aussi lorsqu'on le chauffe avec de la potasse, ou du borax. A la température ordinaire, il n'est point attaqué par l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène concentrés, il faut l'aide de la chaleur et encore l'action est lente. L'oxyde de nitryle et l'eau régale l'attaquent très-difficilement. Mais il se dissout très-bien dans lo fluorure d'hydrogène ou bien dans un mélange de ce dernier et d'oxyde de nitryle, même à froid. Les alcalis caustiques ne l'attaquent point.

On a rencontré ce métal dans une pierre précieuse nommée *zircon* qui est un oxyde double do silicium et de zirconicum. on l'a trouvé aussi dans un autre minéral transparent d'un rouge foncé appelé *hyacinthe*.

THORIUM. $= Th^2,Th^2$.

§ 195. Sa molécule Th^2,Th^2 est aussi triatomique comme celle des métaux précédents.

Poids atomique. — L'analogie qui existe entre ce métal et l'aluminium, nous engage à considérer son oxyde composé de 4 atomes de thorium et 3 atomes d'oxygène. Sa composition est :

Thorium . . .	88,16
Oxygène . . .	11,84
	100,00.

$$88,16 : 11,84 = x : 48$$
$$x = 357,40.$$

Poids atomique 1/4 x = 89,35.

Propriétés. — Le thorium a été découvert par Berzélius dans le minéral appelé *thorite* qui contient 57 pour cent d'oxydo de thoricum et d'autres métaux.

On l'obtient aussi en décomposant son chlorure par le potassium. Il est pulvérulent, d'une couleur gris de plomb, il peut prendre l'éclat métallique par le frottement du brunissoir, il prend feu au dessous du rouge, brûle avec beaucoup d'éclat et s'oxyde. Il ne fait pas la double décomposition avec l'eau même bouillante, comme le font les métaux précé-

dents. Lorsqu'on le traite par les acides, il s'y dissout d'abord avec dégagement d'hydrogène, mais bientôt l'action cesse; ce n'est qu'après un temps assez long que la dissolution devient complète.

YTTRIUM. = Yt^2,Yt^2.

§ 196. Sa molécule Yt^2,Yt^2 est triatomique.

La composition de son oxyde est :

Yttrium	80,09
Oxygène	19,91
	100,00.

Il est formé de 4 atomes d'yttrium et 3 d'oxygène.

$$80,09 : 19,91 = x : 48$$
$$x = 193,08.$$

Poids atomique 1/4 x = 48,27.

L'oxyde d'yttrium, nommé *yttria* ou *gadolinite*, est connu depuis 1771. Gadolin le découvrit dans un minéral feldspathique d'Ytterby en Roslagen. En 1827, M. Wœhher en a retiré l'yttrium en decomposant son chlorure par le potassium. En 1844, Mosander démontra que l'yttria était un mélange de trois oxydes de métaux différents: à l'un d'eux il conserva le nom d'yttrium, et aux deux autres il donna le nom de terbium et d'erbium.

Les propriétés de ces métaux sont encore peu connues; ils paraissent avoir une grande analogie avec l'aluminium et le zirconium. L'yttrium est un corps pulvérulent, gris noirâtre, brillant, qui sous le brunissoir prend une couleur plus foncée, plus métallique. A la température ordinaire, il n'est oxydé, ni par l'air, ni par l'eau. Mais si on le chauffe au rouge à l'air, il brûle et s'oxyde. L'yttrium se dissout dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène. Lorsqu'on le met dans une dissolution d'oxyde de potassium, il s'oxyde aux dépens de l'eau et il se dégage de l'hydrogène. L'ammoniaque n'a aucune action sur lui.

LANTHANE = La^2,La^2 — DIDYMIUM = Di^2,Di^2.

§ 197. Au commencement de ce siècle, Berzélius et Hisniger découvrirent dans une substance minérale de Bastnâs, près Riddarhytta, en Wesmanland, un nouvel oxyde métallique. Ils donnèrent le nom de cérium au nouveau métal qui fut plus tard isolé par Vauquelin. Cette substance minérale qui est un oxyde de silicium et de cérium, a reçu le nom de *cérite*.

En 1839, Mosander découvrit dans la cérite deux nouveaux métaux qu'il nomma Lanthane et Didynium. Ces deux derniers métaux accompagnent toujours le cérium. Pour isoler ces trois métaux, il faut décom-

poser leurs chlorures par le potassium. Le cérium, le lanthane et le didynium se présentent en poudre grise, très-réfractaire et fixe, acquerrant un certain brillant par le frottement et d'une grande oxydabilité. Ils font la double décomposition avec l'eau à 100°; aussi lorsqu'on a chauffé avec du potassium, les chlorures de cérium, de lanthane et de didynium, vaut-il mieux traiter la masse qui résulte de la réaction, par de l'alcool à 90° que par l'eau, pour enlever le chlorure de potassium et isoler les métaux à l'état de pureté.

Les oxydes de ces métaux paraissent se comporter tout-à-fait comme les terres, c'est pourquoi nous leur donnons une composition analogue et nous les considérons formés de 4 atomes de métal et 3 atomes d'oxygène. Leur composition est la suivante :

Lanthane . . .	85,47	Didynium . . .	86,11
Oxygène . . .	14,53	Oxygène . . .	13,89
	100,00.		100,00.

Pour avoir leur poids atomique nous poserons les proportions :

$85,47 : 14,53 = y : 48$ d'où $y = 282,36$

$86,11 : 13,89 = z : 48$ d'où $z = 297,54$

Poids atomique du Lanthane $1/4\, y = 70,59$.

Poids atomique du Didynium $1/4\, z = 74,38$.

IV. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 198. Les métaux que nous rangeons dans cette série sont : le molybdène, le tungstène, le vanadium, le chrôme, le manganèse, le cérium, le fer, le cobalt, le nickel et l'uranium.

Les métaux de cette série sont tous solides à la température ordinaire, et ils n'entrent en fusion qu'à une température assez élevée. Ils possèdent un assez haut degré de malléabilité et de ductilité, ils sont très-tenaces. Ils ont l'éclat métallique parfait surtout lorsqu'ils sont polis. Ces métaux positifs ont la propriété d'être magnétiques, ils sont attirés par l'aimant. Par le frottement ou au contact de l'air humide ils acquièrent une odeur toute particulière. Ces métaux positifs diffèrent des métaux que nous avons étudiés jusqu'à présent par leur affinité moindre pour l'oxygène, ce qui fait qu'il ne font la double décomposition avec l'eau qu'à une température élevée. Sous ce rapport, le manganèse se rapprocherait assez de l'aluminium, cependant les composés de ce métal ont une si grande analogie avec les composés du fer, tant sous le rapport de leur mode de formation par double décomposition, que sous le rapport de leurs propriétés chimiques, que nous avons cru devoir placer le manganèse à côté du fer. C'est ainsi, par exemple, que l'oxyde de manganèse est décomposé par le carbone, contrairement aux oxydes d'aluminium,

de glucinium, etc. En un mot tous les composés du manganèse se comportent comme les composés du fer.

Les métaux de cette série ne sont pas oxydés par l'oxygène sec à la température ordinaire, il faut l'aide de la chaleur. Mais en présence de l'air humide et à froid, ils sont altérés, ils se recouvrent d'une couche d'oxyde appelé *rouille*.

A l'aide de la chaleur, ils se combinent directement au soufre et aux métaux de la série chloriquo, avec production de lumière. Ces métaux so combinent aussi à l'arsenic et au phosphore pour lesquels ils ont une grande affinité. Il existe une combinaison de fer avec le bore et le silicium.

Le carbone forme aussi des composés avec le fer, et il paraît exister des composés analogues du manganèse, du nickel et du cobalt.

Tous ces composés des métaux de la série ferrique avec les métaux négatifs ont même composition, même mode de formation.

On rencontre ces corps dans la nature généralement en combinaison avec l'oxygène; on les y trouve aussi à l'état d'oxyde double et surtout d'oxyde de carbonyle et du métal; il existe aussi en assez grande abondance des sulfures naturels de ces métaux.

On les prépare en décomposant leurs oxydes par le charbon à l'aide de la chaleur. Leur molécule est monatomique, et représentée par R,R dérivant de une molécule d'hydrogène H,H.

TUNGSTÈNE. = Tg,Tg.

§ 199. La molécule du tungstène est monatomique, elle est représentée par Tg,Tg.

Poids atomique. — L'oxyde de sesquitungstyle est isomorphe avec l'oxyde de sesquimolybdyle et est par conséquent formé de 4 atomes de tungstène et 6 atomes d'oxygène. Sa composition en centième est :

Tungstène . . .	79,31
Oxygène	20,69
	100,00.

La quantité de tungstène qui se combine à 6 atomes ou 96 d'oxygène est donnée par la proportion :

$$79,31 : 20,69 = x : 96$$
$$x = 367,98.$$

La valeur du poids atomique du tunsgtène sera le 1/4 de cette quantité, c'est-à-dire :

91,99.

Propriétés. — On rencontre le tungstène dans un minéral appelé *Wolfram* qui est de l'oxyde de sesquitungstyle, de ferrosum et de man-

ganosum : on l'a trouvé aussi dans le minéral appelé *Scheelite* qui est de l'oxyde de sesquitungstyle et de calcium. On obtient le tungstène en chauffant, à une forte chaleur rouge, dans un tube de porcelaine, de l'oxyde de sesquitungstyle au milieu d'un courant d'hydrogène. Le métal reste sous forme d'une poudre grise qui peut prendre de l'éclat par la compression.

On l'obtient plus agrégé en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange d'oxyde de sesquitungstyle et d'oxyde de carbonyle et de sodium. Le métal est alors en masse consistante, mais non fondue, il prend sous la lime l'éclat métallique. Sa densité est considérable elle est de 17,5.

Le tungstène brûle dans le chlore et se change en chlorure de tungstosum Cl,Tg.

Le tungstène ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire, mais à la chaleur rouge, il brûle et se transforme en oxyde de sesquitungstyle $O^2\left\{\begin{matrix}Tg^2O^2\\Tg^2O^2\end{matrix}\right.$ Ce métal ne se combine pas directement au soufre; mais il forme un composé avec le phosphore.

MOLYBDÈNE. = Mo,Mo.

§ 200. La molécule du molybdène est monatomique et est représentée par Mo,Mo.

Poids atomique. — Le molybdène peut former un oxyde négatif analogue à l'oxyde de sesquichrômyle et que nous considérons formé comme lui de 4 atomes de molybdène et 6 atomes d'oxygène. L'oxyde de sesquimolybdyle est formé sur 100 parties de :

Molybdène . . .	66,25
Oxygène	33,75
	100,00.

La quantité de molybdène combinée 6 atomes ou 96 d'oxygène est donnée par la proportion :

$$66,25 : 33,75 = x : 96$$
$$x = 188.44.$$

Le poids atomique du molybdène est le 1/4 de cette quantité soit : 47,11.

Propriétés. — Le molybdène est un corps solide blanc d'argent, qui peut recevoir le poli; sa densité = 8,615. Il exige pour fondre une température assez élevée. Le métal fondu est un peu malléable.

Le molybdène s'altère à l'air, sa surface se ternit et se recouvre d'une couche d'oxyde; si on le chauffe au rouge au contact de l'air, il absorbe peu à peu l'oxygène, devient bleu; à une température

élevée il est transformé en oxyde de sesquimolybdyle $O^2\left\{\begin{matrix}Mo^2O^2\\Mo^2O^2\end{matrix}\right.$ qui est l'oxyde le plus stable. Il se combine aussi au soufre, mais par voie indirecte.

Le molybdène se combine directement au chlore et à l'iode.

On prépare le molybdène en réduisant l'oxyde de sesquimolybdyle par le charbon à la chaleur rouge, dans un creuset brasqué.

On l'obtient aussi en chauffant dans un tube de porcelaine de l'oxyde de sesquimolybdyle au milieu du gaz hydrogène; il se présente alors sous la forme d'une poudre grise très-oxydable et qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir.

On a rencontré le molybdène dans les mines de Bleyberg à l'état d'oxyde de sesquimolybdyle et de plomb, minéral que l'on appelle *mélinose*.

VANADIUM = Vd,Vd.

§ 201. La molécule du vanadium est monatomique et nous la représentons par Vd,Vd.

Poids atomique. — Le vanadium forme, par sa combinaison avec l'oxygène, un oxyde négatif analogue à celui que forme le chrôme et qui est l'oxyde de sesquivanadyle; nous le considerons formé d'une manière analogue à l'oxyde de sesquichrômyle, c'est-à-dire de 4 atomes de vanadium et de 6 atomes d'oxygène. L'analyse démontre que ce composé est formé sur 100 parties de :

Vanadium . . .	74,05
Oxygène	25,95
	100,00.

La quantité de vanadium qui se combine à 6 atomes ou 96 d'oxygène sera :

$$74,05 : 25,95 = x : 96$$
$$x = 273,94.$$

Cette quantité représente 4 atomes de vanadium, le poids atomique du vanadium sera donc :

$$1/4\ x = 68,48.$$

Propriétés. — Ce métal qui a été étudié par Berzélius a été rencontré dans certains oxydes de fer magnétique de Suède, dans une mine de plomb du Mexique à l'état d'oxyde de sesquivanadyle et de plomb et dans le schiste cuivreux de Mansfeld. Le vanadium est un corps solide blanc d'argent, il est cassant et peut être pulvérisé en une poudre grise de fer. On peut le préparer de la même manière que le molybdène, en réduisant l'oxyde de sesquivanadyle par le potassium ou le sodium dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe avec une lampe à alcool, on

reprend par l'eau qui dissout l'oxyde de potassium formé. Ainsi obtenu le vanadium se présente sous forme d'une poudre noire qui, par la compression, prend un éclat métallique d'un gris clair. Cette poudre prend feu en dessous du rouge, brûle avec vivacité et se transforme en oxyde de sesquivanadyle noir. L'affinité du vanadium pour le soufre ne se manifeste qu'à une température élevée : on peut chauffer ce métal au rouge dans la vapeur de soufre sans qu'aucune réaction ne se manifeste.

A l'aide de la chaleur, il se combine au chlore; la réaction s'opère plus difficilement avec l'iode, on l'a chauffé au rouge dans la vapeur d'iode, sans résultat.

Le vanadium chauffé au rouge dans la vapeur de phosphore ne s'y combine pas.

CHRÔME = Cr,Cr.

§ 202. La molécule du chrôme est monatomique, elle dérive de 1 molécule d'hydrogène en remplaçant le radical hydrogène par le radical chrômosum, elle est donc représentée par Cr,Cr.

Poids atomique. Le chrôme ainsi que ses composés sont isomorphes avec le fer et l'aluminium et les composés de ces métaux positifs; ainsi, comme l'aluminium, ils donnent des aluns, c'est-à-dire de l'oxyde de sulfuryle dans lequel l'hydrogène basique est remplacé à la fois par le radical chromicum et par les radicaux potassium, sodium ou ammonium. Nous avons vu § 76 sur quelles considérations nous nous sommes basés pour déterminer la valeur du poids de l'atome de fer; le chrôme donne des composés isomorphes avec les composés du fer, et qui ont par conséquent des formules analogues, c'est-à-dire qu'il suffira de substituer au fer un même nombre d'atomes de chrôme pour avoir les composés correspondants.

Ainsi, d'après la valeur que nous avons admise pour le poids atomique du fer, le deuxième oxyde de fer ou l'oxyde de ferricum est formé de 3 atomes d'oxygène et de 4 atomes de fer; par analogie, on conclut que l'oxyde de chromicum est aussi formé de 3 atomes d'oxygène et 4 atomes de chrôme. Or 100 parties de cet oxyde renferment :

Chrôme	68,62
Oxygène	31,38
	100,00.

La quantité de chrôme qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène sera donnée par la proportion :

$$68,62 : 31,38 = x : 48$$
$$x = 104,96.$$

Cette quantité représente 4 atomes de chrôme, le poids d'un atome sera le 1/4 de cette valeur, soit :

26,24.

Propriétés. — Le chrôme présente des propriétés différentes, suivant la manière dont il a été préparé. Le chrôme, préparé par la réduction de son oxyde par le charbon, n'est pas du chrôme pur, c'est une combinaison de chrôme et de carbone analogue à la fonte de fer. Cette fonte de chrôme est d'un blanc grisâtre, elle est très-dure et raie le verre, elle peut recevoir un beau poli, sa densité est 6. L'air n'a pas d'action sur elle à la température ordinaire, mais au rouge sombre elle s'oxyde et se transforme en oxyde de chrômicum.

Le chrôme, préparé par la décomposition de son chlorure par le potassium, est pur et se présente sous forme d'une poudre grise foncée qui acquiert par la compression un éclat métallique gris-clair. L'air ne l'altère pas à froid, mais bien à chaud et il brûle alors avec un vif éclat en donnant lieu à de l'oxyde de chrômicum $O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases}$. Le chrôme se combine au soufre à la chaleur blanche. A l'aide de la chaleur il se combine aussi au chlore, au brôme et au phosphore.

On obtient la fonte de chrôme en chauffant dans un fourneau à une température élevée un mélange d'oxyde de chrômicum et de charbon ; le métal reste au fond du creuset sous forme d'un culot.

Pour préparer le chrôme pur, on place dans un creuset de platine quelques morceaux de potassium ou de sodium, et par dessus, du chlorure de chrômicum. On recouvre le creuset de son couvercle que l'on attache avec un fil de fer pour éviter qu'il ne soit projeté au loin pendant la réaction ; puis on chauffe à la lampe à alcool. A la chaleur rouge, la réaction a lieu avec déflagration ; le potassium s'empare du chlore et met le chrôme en liberté ; on traite par l'eau pour dissoudre le chlorure de potassium formé et le chrôme reste indissous, on le recueille sur un filtre.

On rencontre le chrôme dans la nature combiné à l'oxygène, et dans certaines pierres précieuses.

MANGANÈSE. = Mn,Mn.

§ 203. Sa molécule est représentée par Mn,Mn.

Poids atomique. — Nous avons vu au § 77 comment on déterminait le poids atomique du fer. Les composés du manganèse étant isomorphes avec ceux du fer, nous admettons que le poids atomique du manganèse est la quantité de métal qui se substitue à l hydrogène dans une molécule d'eau pour former le premier oxyde. Celui-ci est donc composé de

1 atome d'oxygène et 2 atomes de manganèse ; sa composition étant,

Manganèse	77,51
Oxygène	22,49
	100,00.

La quantité de manganèse qui se combine à 1 atome ou 16 d'oxygène sera :

$$77,51 : 22,49 = x : 16$$
$$x = 55,14.$$

Poids atomique du manganèse $1/2\ x = 27,57$.

Propriétés. — Le manganèse est un métal blanc grisâtre, d'un éclat métallique assez faible, il ressemble à de la fonte ; il est dur, cassant, mais il se laisse cependant limer, sa cassure est grenue. Sa densité varie entre 7 et 8. Il est inodore, insipide, cependant au contact de l'humidité il répand une odeur nauséabonde. Le manganèse est très-fixe, très-réfractaire, il exige pour se fondre une température élevée.

Le manganèse est très-avide d'oxygène, à l'air humide il se ternit et se recouvre d'une rouille brun-foncé, on le conserve dans l'huile de naphte comme le potassium, ou mieux dans un tube de verre que l'on ferme à la lampe. Il décompose l'eau peu à peu, il s'oxyde et il se dégage de l'hydrogène. On n'a pu combiner le manganèse au soufre par voie de fusion, parce que le soufre se volatilise à une température inférieure à celle qui est nécessaire à la combinaison, pour combiner ces deux corps il faut chauffer un mélange de soufre et d'oxyde de manganicum.

Le manganèse possède aussi beaucoup d'affinité pour le chlore, le brôme et l'iode. Il se combine à chaud au phosphore ; on connaît une combinaison de ce métal avec le carbone. Lorsqu'on chauffe un mélange de manganèse, de charbon et d'oxyde de silicium, le manganèse absorbe du silicium en quantités indéterminées, et devient d'un gris d'acier.

Préparation. — On prépare d'abord de l'oxyde de manganosum en calcinant dans un creuset fermé de l'oxyde de carbonyle et de manganosum. On mélange cet oxyde de manganosum avec 1/10 de son poids de charbon et 1/10 de borax fondu et on chauffe ce mélange pendant deux heures dans un creuset brasqué à une température très-élevée dans un feu de forge. Le borax ne sert qu'à faciliter la réunion des grenailles métalliques en un seul culot. On obtient ainsi un composé de manganèse et de carbone que l'on purifie en le fondant avec un peu d'oxyde de carbonyle et de manganosum dans un creuset de porcelaine placé dans un creuset en terre bien luté.

CÉRIUM. = Ce,Ce.

§ 201. Sa molécule est monatomique, elle est représentée par Ce,Ce.

Poids atomique. — Le second oxyde de cérium est isomorphe avec l'oxyde de ferricum et l'oxyde d'aluminicum, et est composé comme eux de 3 atomes d'oxygène et 4 atomes de métal. Sa composition est :

Cérium	79,75
Oxygène	20,25
	100,00.

La quantité de cérium qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène sera donnée par la proportion :

$$79,75 : 20,25 = x : 48$$
$$x = 189,04.$$

Le poids de l'atome de cérium sera donc :

$$1/4\ x = 47,26.$$

Le cérium se rencontre à l'etat d'oxyde en Suède dans un minéral appelé *cérite*. On l'a encore rencontré dans plusieurs minéraux du Groënland. On le prépare en décomposant le chlorure de cérosum par le potassium. On fait passer des vapeurs de potassium, jusqu'à saturation, sur du chlorure de cérosum chauffé dans une boule soufflée sur un tube en verre. On jette le contenu dans de l'alcool que l'on maintient à 0° et qui dissout le chlorure de potassium formé. Le cérium reste indissous, on le recueille et on le dessèche dans le vide.

Ainsi obtenu, le cérium se présente sous formo d'une poudre d'un brun-chocolat qui, par la compression, prend l'éclat métallique. Il s'oxyde rapidement à l'air humide ou dans l'eau à la température ordinaire. Chauffé à l'air, il s'enflamme avant la chaleur rouge et brûle en se transformant en oxyde de céricum $O^3\left\{\begin{matrix}Ce^2\\Ce^2\end{matrix}\right.$. Le cérium prend feu dans la vapeur de soufre et se convertit en sulfure. Il se combine aussi au sélénium, au phosphore, au chlore et au brôme.

FER. = Fe,Fe.

§ 205. Nous représentons la molécule du fer par Fe,Fe dérivant de H,H.

Poids atomique. — Nous avons déterminé au § 77 la valeur du poids de l'atome de fer que nous avons trouvé être 28.

§ 206. *Propriétés physiques*, — A l'état de pureté chimique, le fer est un métal d'un blanc d'étain, presque blanc d'argent; il est plus mou, plus malléable que le fer le plus pur du commerce. Pour obtenir le fer pur, on prend le fer le plus pur du commerce, tel que le fil de fer très-fin qu'on coupe en morceaux et qu'on lie en faisceaux. On le chauffe à l'air pour l'oxyder à la surface; alors on le place dans un creuset de

porcelaine avec un peu de verre pilé pour s'emparer du silicium ; on place ce creuset dans un autre réfractaire, on le recouvre et on chauffe à la température la plus forte de nos fourneaux de forge. On obtient un lingot de fer pur.

On peut encore obtenir du fer pur en réduisant un de ses oxydes par l'hydrogène. On place l'oxyde dans un ampoule en verre *a* que l'on chauffe au rouge sombre avec une lampe à alcool, on y fait passer un courant d'hydrogène que l'on a desséché en le faisant passer à travers un tube *tt* renfermant du chlorure de calcium (fig. 35). On ferme les deux pointes de l'ampoule à la lampe pendant qu'elle est encore remplie d'hydrogène, parce que le fer ainsi obtenu est très-divisé et s'oxyde en s'enflammant spontanément à l'air ; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *fer pyrophorique*. Si l'oxyde est réduit à une haute température dans un tube de porcelaine, le fer obtenu ne s'oxyde plus à l'air sec.

Le fer du commerce n'est pas pur, il renferme toujours du carbone et du silicium, et quelquefois du soufre, du phosphore et des scories de forges mélangées mécaniquement. Toutes ces substances font varier singulièrement les propriétés physiques du fer, et exercent une influence notable sur sa tenacité, sa dureté et sa texture.

Le fer le plus pur du commerce est gris-bleuâtre, malléable, ductile, mais pas au même point que le fer chimiquement pur. Sa tenacité est telle qu'un fil de fer de 2 millimètres de diamètre peut supporter, avant de se rompre, un poids de 250 kilog. Quand il est poli, il a beaucoup d'éclat. Sa texture est grenue, mais par le martelage il prend une texture fibreuse. Sa densité varie entre 7,7 et 7,9. Le fer exige pour se fondre une température excessivement élevée qui est de 1585 degrés centigrades.

Quand le fer est chauffé au rouge blanc, il devient mou et on peut alors lui faire prendre toutes les formes. A cette température, on peut même, en martelant deux barres de fer par leurs extrémités, les réunir et les souder ensemble.

Quand le fer est fondu, si on le laisse refroidir lentement, il cristallise en cubes ou en octaëdres. Mais le fer cristallisé est cassant ; c'est ainsi que lorsque le fer fibreux des forges est soumis pendant un temps assez long à des vibrations fréquentes, il s'établit dans sa masse un mouvement qui détermine sa cristallisation et il devient cassant. Le fer du commerce présente des propriétés différentes suivant les substances qu'il renferme : Une très-petite quantité de carbone, 1/4 à 1/2 pour cent, augmente la dureté du fer et le rend plus convenable pour un certain nombre d'usages, il est d'une plus grande résistance et il s'use moins par le frottement.

Le soufre diminue la tenacité du fer à un plus haut degré à chaud qu'à froid, on donne au fer altéré par le soufre le nom de *fer rouverie* ou *rouverain, fer cassant à chaud.*

L'arsenic et le cuivre produisent le même effet que le soufre.

Le phosphore paraît ne pas nuire au fer quand on le travaille à chaud, mais il diminue sa tenacité à froid. Le fer qui en contient est appelé *fer tendre* ou *fer cassant à froid.*

Le silicium, l'aluminium, le calcium altèrent la tenacité du fer à toute température. On donne au fer ainsi altéré le nom de *fer affiné, fer pourri, fer incohérent;* il s'égraine sous le marteau. Les scories qui y sont mélangées mécaniquement produisent le même effet.

Couleur-Éclat. — la couleur du fer est d'un gris-clair avec un éclat métallique parfait ; cependant la couleur et l'éclat peuvent varier. Une couleur claire tirant sur le bleuâtre indique un mauvais fer nommé *fer brûlé;* c'est du fer qui, par l'action d'une très-grande chaleur, a donné lieu à la formation d'un peu de fer oxydulé qu'il a absorbé. Une couleur sombre avec peu d'éclat dénote un fer cassant à chaud, et si l'éclat manque tout-à-fait c'est l'indice d'un fer cassant à froid, ce dernier est caractérisé aussi par une couleur blanche avec un vif éclat.

Texture. — Le texture primitive du fer est grenue ou crochue, mais elle change par le forgeage et le martelage, le fer perd son grain et prend une texture nerveuse, fibreuse. D'après la nature de ces fibres, on peut juger de la qualité du fer ; une cassure grenue où les grains se montrent un peu anguleux, où l'on ne remarque, ni disposition à prendre des facettes, ni structure écailleuse, indique le fer le plus tenace, le plus parfait. Ce fer, par l'étirage ou le martelage, acquiert une texture fibreuse à nerfs allongés. Au contraire, une cassure présentant des facettes ou des écailles, dénote une mauvaise qualité de fer.

Il est des fers qui, même étirés en barres, conservent toujours la texture grenue à facettes, c'est le plus mauvais de tous les fers.

En général, le fer le plus tenace est celui qui exige des moyens d'etirage et de compression les plus puissants pour prendre la texture fibreuse. Le fer mou cède plus facilement à la compression et prend plus promptement du nerf.

Poli du fer. — Plus le fer est mou, moins il est susceptible de prendre le poli ; le fer mou à facettes est le moins convenable. Cependant le fer le plus mauvais, à facettes blanches, peut recevoir un beau poli. Le fer fort et dur, dont la texture n'est pas homogène, présente un poli avec des taches dues aux scories qui y sont mélangées. Si l'on n'y voit que des petites taches ou des petits trous, on les appelle *cendrures.* Si ces taches sont plus grandes, et s'il y a solution de continuité entre

les lamelles ou le nerf, on les nomme *pailles*, *feuilles*, etc.

Ténacité. — Le fer est le plus tenace de tous les corps. Les dimensions auxquelles il a été réduit exercent une influence sur sa tenacité. Ainsi le fer rond est plus tenace que le fer carré, à égalité de surface transversale; le plus tenace est le fer plat, le plus plat à égalité de section transversale, pourvu que l'épaisseur de la barre ne dépasse pas le rayon de la section du fer rond comparé. Par le recuit, le fer perd au moins la moitié de sa ténacité.

Malléabilité-Ductilité. — Le fer occupe parmi les métaux le huitième rang pour la malléabilité, et le quatrième pour la ductilité.

Soudabilité. — La température à laquelle le fer se soude est appelée *chaude suante.* Pour pouvoir souder le fer, il faut qu'il soit de très-bonne qualité; le fer rouverain étant martelé à cette température se fend et ne peut se souder; le fer mal affiné est cassant et ne peut non plus se souder; les fers tendres, au contraire, se soudent mieux que les meilleurs fers, ce n'est qu'à froid qu'ils montrent leurs mauvaises qualités.

Action du magnétisme et de l'électricité. — Le fer est magnétique au plus haut degré, mais c'est de tous les métaux le plus mauvais conducteur de l'électricité.

§ 207. *Propriétés organo-leptiques.* — Le fer est insipide, mais il possède une odeur sensible surtout si on le tient pendant quelque temps dans la main, ou si l'on manie un sel de ferrosum.

§ 208. *Propriétés chimiques.* — L'oxygène et l'air secs n'ont pas d'action sur le fer à la température ordinaire; mais par l'action de la chaleur, le fer se recouvre d'une pellicule d'oxyde dont la couleur varie avec le degré de température. Ainsi, à 225° la couleur est jaune paille, à 234° jaune d'or, à 250° violet pourpre, à 300° bleue; les couleurs disparaissent à 391°, pour se représenter en sens inverse.

A la chaleur rouge, le fer s'oxyde rapidement, et se recouvre d'un oxyde noir appelé *battitures* et qui se détache par écailles sous le choc du marteau. Le fer très-divisé obtenu par la réduction de son oxyde par l'hydrogène, prend feu spontanément à l'air à la température ordinaire et se réoxyde.

Le fer exposé à l'air humide, s'oxyde, se rouille, et cette oxydation se poursuit au bout d'un temps assez long jusqu'au centre de la masse, malgré la couche d'oxyde qui le recouvre et la préserve du contact de l'air. Nous avons donné l'explication de ce phénomène au § 166.

A l'aide de la chaleur, le fer se combine au soufre avec dégagement de lumière, un bâton de soufre peut perforer une lame de fer chauffée au rouge. Le fer et le soufre peuvent même se combiner à la tempéra-

ture ordinaire sous l'influence de l'eau. Si l'on met, dans un vase, un mélange de 60 parties de limailles de fer et 40 de fleurs de soufre, et si on l'arrose d'eau, les deux corps se combinent avec un dégagement de chaleur très-vif, quelquefois la réaction est tellement violente qu'il y a projection de matières. Les anciens donnaient à cette expérience le nom de *Volcan de Lémery* parce qu'ils croyaient que les volcans étaient le résultat d'une semblable réaction. Le fer se combine facilement avec le sélénium ; lorsqu'on fait passer des vapeurs de sélénium sur du fer chauffé au rouge, le métal s'enflamme. On n'a pas encore examiné la combinaison du fer avec le tellure.

Le fer étant chauffé dans du chlore s'y combine avec production de lumière ; le brôme et l'iode agissent de la même manière. Si l'on fait passer un courant de cyanogène sur du fer chauffé au rouge, il se dégage de l'azote, le fer se carbure et devient cassant.

Le fer se combine à chaud au phosphore et à l'arsenic, mais on ne connaît pas de combinaison du fer avec l'azote.

Lorsqu'on chauffe de l'oxyde de bore ou de silicium avec du fer et du charbon, le fer se combine au bore et au silicium. Ces composés sont durs, cassants.

Le fer se combine aussi au carbone pour donner les composés que l'on connaît sous le nom de *fontes, aciers, fer fort*. Les expériences récentes de M. Frémy ont montré que ces composés ne renfermaient pas seulement du fer et du carbone, il y a constaté la présence de l'azote ; il a été prouvé aussi que la présence de ce dernier était nécessaire à la formation de ces composés. On en a déduit que les aciers et les fontes, qui avaient toujours été considérés comme des carbures de fer, étaient des *azoto-carbures* ou des *cyanures*. Il en est probablement ainsi pour toutes les combinaisons connues du carbone avec les différents métaux ; c'est pourquoi, dans la classification des corps, nous n'avons assigné aucune place à ce genre de composés nommés *carbures* qui, d'après ces expériences, devraient être rangés dans les cyanures. Le carbone et le fer paraissent se combiner en une foule de proportions, mais on a classé toutes ces combinaisons en deux subdivisions :

Dans la première, le fer carburé possède assez de malléabilité pour pouvoir être délivré en barres ; il comprend l'acier qui renferme 1 à 5 pour cent de carbone.

Dans la deuxième, le fer carburé est à peu près dépourvu de malléabilité, il comprend les *fontes* ou *fers crus* qui contiennent 4, 5 ou 6 pour cent de carbone.

Cette division est purement technique, car il n'y a pas de transition bien tranchée entre l'acier et la fonte.

Tous les carbures de fer étant fondus ou rougis au feu, puis refroidis brusquement, prennent une couleur plus blanche, deviennent aigres et durs ; tandis qu'en les refroidissant lentement, ils deviennent gris, doux et comparativement malléables.

D'après cela, nous appellerons *aciers*, tous les fers forgeables qui, par un refroidissement brusque, acquièrent une grande dureté.

La présence du carbone augmente donc la dureté du fer, mais c'est aux dépens de sa ténacité au moins après un refroidissement brusque. On donne, au refroidissement brusque auquel on soumet les fers carburés, le nom de *trempe* ; de là la distinction en acier trempé et acier non trempé.

De l'acier. — D'après ce que nous venons de voir, l'acier est un fer carburé renfermant moins de carbone que la fonte. Il semblerait donc qu'en enlevant une partie du carbone à la fonte, on devrait la transformer en acier ; mais il n'en est pas ainsi, on n'obtient alors qu'un fer mal affiné. D'un autre côté, lorsque l'on chauffe des barres de fer au rouge blanc dans de la poudre de charbon de bois, elles sont transformées en acier, mais on a remarqué que le charbon ne pouvait servir à une seconde opération. Il résulterait donc de là que la présence du carbone seul serait insuffisante pour transformer le fer en acier, et par conséquent que l'acier ne serait pas simplement du fer carburé. Ce fait confirme les expériences de M. Frémy.

L'acier non trempé a une couleur grise claire, une texture grenue, l'éclat métallique parfait mais mat dans la cassure.

L'acier trempé a une couleur plus blanche, plus brillante, les grains sont si fins que la cassure paraît conchoïde.

L'acier même forgé en barres ne prend jamais la texture fibreuse. L'acier non trempé n'est pas plus dur que le fer ; l'acier trempé résiste aux meilleurs limes, mais il perd sa dureté si on le chauffe au rouge et si on le laisse refroidir lentement. La dureté de l'acier trempé varie avec sa qualité et avec la différence qui existe entre la température de l'acier et celle du milieu dans lequel on le plonge. L'acier arrive plus promptement que le fer à la chaude suante ; il est aussi plus fusible ; c'est cette propriété qui constitue la difficulté de souder l'acier au fer, parce qu'à la chaude suante, l'acier acquiert un trop grand état de molesse pour résister au choc du marteau.

L'acier prend plus promptement les couleurs du recuit que le fer, et ne détache pas des battitures aussi aisément que ce dernier.

Pour rendre l'acier plus homogène et pour répartir le carbone uniformément dans toute la masse, on le refond ; cet acier constitue alors *l'acier fondu*.

De la fonte. — On distingue une très-grande variétés dans les qualités de la fonte, nous nous bornerons à citer les deux variété principales qui sont : la *fonte grise* et la *fonte blanche*. Ces deux espèces de fontes ne diffèrent ni par la quantité de carbone combiné, ni par la présence d'aucune autre substance. Elles ne diffèrent que par l'état dans lequel le carbone s'y trouve ; dans la fonte grise le carbone y est à l'état de graphite, et pour l'obtenir, il faut que la fonte soit soumise à un contact prolongé avec le charbon à une haute température. On pourra transformer la fonte blanche en fonte grise, en la maintenant pendant quelque temps à la chaleur blanche, sous une couche de poussière de charbon ; réciproquement la fonte grise devient blanche, si, après l'avoir fondue ou chauffée on la refroidit brusquement.

La couleur de la fonte grise varie du gris clair au gris foncé, son éclat est plus ou moins parfait. La fonte blanche au contraire, a une couleur d'un blanc d'argent, un éclat métallique très-brillant.

La texture de la fonte grise est toujours grenue, celle de la fonte blanche ressemble à la texture de l'acier fondu trempé.

La densité de la fonte grise est en moyenne 7,1 ; celle de la fonte blanche, 7,5.

La fonte grise est assez tendre pour recevoir le choc du marteau et se laisser facilement limer, percer et travailler au burin. La fonte blanche est dure et résiste aux meilleures limes, elle est cassante. La fonte grise est plus tenace que la fonte blanche. La fonte blanche prend encore plus promptement les couleurs du recuit que l'acier, tandis que la fonte grise ne les prend que plus tard encore que le fer doux.

A la chaleur rouge, la fonte se recouvre d'une couche d'oxyde, mais qui se détache plus facilement que les battitures du fer et de l'acier.

La fonte est insoudable, car elle se fond à la chaude suante. Le point de fusion de la fonte varie entre 940° et 1000° centigrades pour la fonte blanche et 1100° à 1200° pour la fonte grise. La fonte liquide se contracte en se refroidissant, et on doit tenir compte de cette contraction dans le moulage des pièces.

On ne connaît pas de composé du fer avec l'hydrogène.

§ 209. *Etat naturel.* — On rencontre le fer dans la nature sous divers états : Le fer natif est une rareté minéralogique ; les composés naturels du fer que l'on traite pour en retirer le métal, sont : l'oxyde de ferricum dérivé primaire ou secondaire, l'oxyde double de carbonyle et de ferrosum. On trouve encore en grande abondance des composés du fer avec le soufre. On le rencontre encore mais plus rarement à l'état d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, d'oxyde de phosphoryle et de errosum.

§ 210. *Préparation.* — On prépare le fer en réduisant ses oxydes par le charbon à une haute température. Le corps que l'on obtient ainsi n'est pas du fer pur, c'est une combinaison du fer avec le carbone appelée *fonte*. Pour transformer ce composé en fer on doit lui faire subir l'opération nommée affinage; elle consiste à le refondre au contact de l'air et à remuer sans cesse le bain liquide, le carbone brûle à l'état de carbonyle CO,CO ?, le silicium et une partie de fer s'oxydent pour former de l'oxyde de silicium et de ferrosum qui a reçu le nom de *scories* et dans lesquelles passent la plupart des autres matières étrangères contenues dans le fer.

COBALT. = Co,Co.

§ 211. Molécule Co,Co.

Poids atomique. — Les composés du cobalt sont isomorphes avec ceux du fer, et ont, par conséquent, même composition; donc le premier oxyde de cobalt est formé de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes de cobalt, il correspond à l'oxyde de ferrosum. Il est composé de :

Cobalt	78,68
Oxygène	21.32
	100,00.

$$78,68 : 21,32 = x : 16$$

$$x = 59,05.$$

Poids atomique du cobalt $1/2\ x = 29,52$.

Propriétés. — On prépare le cobalt pur, en calcinant à une haute température au feu de forge, do l'oxyde d'oxalyle et de cobalt; ce dernier se décompose en oxyde do carbonyle qui se dégage, et il reste du cobalt métallique qui se fond en un culot si la température est suffisante.

$$O^2\begin{cases}C^2O^2\\Co^2\end{cases} + O^2\begin{cases}C^2O^2\\Co^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + 2\ Co,Co.$$

On introduit ce composé dans un creuset de porcelaine que l'on place dans un autre creuset en terre.

Le métal obtenu possède une grande analogie avec le fer. Il est d'un gris d'acier, il peut prendre un beau poli, il présente une texture à grains fins, sa densité est de 8,5. Le cobalt est malléable à froid, à chaud il ne l'est pas à un si haut degré. Le cobalt ne se fond qu'à une température très-élevée comme le fer. L'air sec n'a pas d'action sur lui à la température ordinaire, mais à l'aide de la chaleur le cobalt s'oxyde. Lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se recouvre d'une couche de rouille brune, mais il est moins altérable que le fer. Le cobalt est magnétique à peu près au même degré que le fer. Le cobalt se combine au soufre

par voie de fusion, avec dégagement de lumière. Il se combine aussi à chaud avec le chlore, le brôme, le phosphore et l'arsenic.

On peut encore obtenir le cobalt pur en réduisant un de ses oxydes par l'hydrogène à une basse température par un procédé analogue à celui qui a été employé pour le fer, mais on obtient ainsi du cobalt en poudre, pyrophorique, qui s'enflamme spontanément à l'air.

Lorsqu'on réduit un oxyde de cobalt par le charbon dans un creuset brasqué au feu de forge, on obtient un composé analogue à la fonte de fer et qui se produit dans les mêmes circonstances. Cette fonte de cobalt est grise et possède des propriétés analogues à la fonte de fer ; comme elle, elle est dure, cassante, peu malléable.

Etat naturel. — On trouve dans la nature, le cobalt combiné avec l'arsenic et le soufre, constituant un minéral nommé *cobalt gris*.

NICKEL = Ni,Ni.

§ 212. Molécule — Ni,Ni.

Poids atomique. — Ce que nous venons de dire pour le cobalt s'applique aussi au nickel. L'oxyde de nikelosum est formé de 2 atomes de métal pour 1 atome d'oxygène ; il est composé de :

Nickel	78,71
Oxygène . . .	21,29
	100,00.

$$78{,}71 : 21{,}29 = x : 16$$

$$x = 59{,}16.$$

Poids atomique du nickel $1/2\ x = 29{,}58$.

Propriétés. — On obtient le nickel pur par le même procédé que le cobalt, en chauffant à une haute température dans un creuset de l'oxyde d'oxalyle et de nickelosum.

Le nickel est un métal d'un blanc d'argent, il est assez malléable et assez ductile à chaud, on peut en faire des lames très-minces et des fils très-déliés. Il est magnétique comme le fer, mais il perd cette propriété lorsqu'on le chauffe à 400°. Sa densité est de 8,2 et 8,666 quand il a été forgé. Le nickel est très-réfractaire, comme le fer il ne se fond qu'à une haute température.

L'oxygène et l'air même chargés d'humidité n'ont pas d'action sur le nickel à la température ordinaire ; mais si l'on chauffe le métal au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et brûle en lançant des étincelles comme le fer. Si l'on introduit du nickel chauffé au rouge dans de l'oxygène pur, il y brûle avec un éclat très-vif.

Le nickel possède une grande affinité pour le soufre, le chlore, le phosphore et l'arsenic, avec lesquels il se combine dans les mêmes pro-

portions que le fer ; la combinaison a lieu à l'aide de la chaleur, avec dégagement de lumière et le métal devient incandescent. On obtient encore du nickel pur par un procédé analogue à celui qui a été employé pour le fer, c'est-à-dire en réduisant un de ses oxydes par l'hydrogène. Si l'on a opéré à une basse température, on obtient une poudre métallique qui s'enflamme spontanément à l'air ; si l'on opère à une température plus élevée, le métal n'a plus cette propriété.

Lorsque l'on réduit un oxyde de nickel par le charbon dans un creuset brasqué à un feu de forge, on obtient un métal carburé analogue à la fonte du fer, qui est fusible, dur, cassant, peu malléable.

Etat naturel. — On rencontre le nickel dans la nature sous une foule de variétés, en combinaison avec l'oxygène, le soufre et l'arsenic. Le minérai le plus répandu et que l'on traite en grand pour en retirer le nickel est le sulfure ; il est mélangé avec une proportion notable de sulfure de cuivre, il contient aussi du fer, et quelquefois du zinc.

Usages. — Le nickel est aujourd'hui un métal très-employé dans les arts, mais on ne l'emploie qu'allié avec le cuivre ; on distingue plusieurs de ces alliages, nous les passerons en revue en parlant du cuivre. On se sert alors du nickel obtenu en grand par la réduction de l'oxyde au moyen du charbon.

En Belgique, il existe aujourd'hui une monnaie de billon composée de 75 parties de nickel et 25 parties de cuivre.

URANIUM = Ur,Ur.

§ 213. Nous représentons la molécule de l'uranium par Ur,Ur.

Les propriétés de l'uranium ne sont pas encore bien connues, nous avons cru devoir le ranger dans la série ferrique, parce qu'il forme des composés qui ont mêmes formules et mêmes propriétés que le fer. Ainsi on connaît plusieurs oxydes d'uranium qui ont même composition que les oxydes de fer, entr'autres l'oxyde d'uranicum qui correspond à l'oxyde de ferricum et qui, comme lui, est formé de 4 atomes d'uranium et 3 atomes d'oxygène et qui donnent les sels d'uranium les plus stables. Cet oxyde a la composition suivante :

Uranium.	83,34
Oxygène	16,66
	100,00.

$$83,34 : 16,66 = x : 48$$

$$x = 240,12.$$

Poids atomique de l'uranium $1/4\ x = 60,03$.

L'oxyde d'uranium a été découvert dans le minéral appelé *pechblende*, il s'y trouve mélangé avec de l'oxyde de silicium, de plomb, de fer, etc.

On l'a considéré pendant longtemps comme un métal auquel on avait donné le nom d'*Urane;* mais en 1842, M. Péligot a isolé l'uranium en décomposant son chlorure par le potassium. C'est un métal dont l'éclat est comparable à celui de l'argent et qui jouit d'une certaine malléabilité ; il est très-combustible, car il s'enflamme à l'air quand on le chauffe au-dessus de 200° ; il brûle avec un vif éclat et se change en oxyde vert foncé. Il se conserve à l'air sans altération à la température ordinaire. Il se combine au chlore avec un grand dégagement de chaleur et de lumière, et forme un chlorure vert volatil.

V. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 214. Nous rangeons dans cette série : le titane, le tantale, lo niobium, le pélopium, l'ilménium, le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, le bismuth et le thallium.

Nous avons rangé ces métaux positifs dans une même série, parce qu'ils peuvent, en se combinant avec l'oxygène, donner des composés qui peuvent jouer le rôle d'oxyde négatifs vis-à-vis des oxydes très-électro-positifs, tels que les oxydes dont le radical positif est un métal do la première série. Ils peuvent aussi, par leur combinaison avec l'oxygène donner des oxydes positifs capables de faire la doublo décomposition avec les oxydes négatifs ; mais en présence des bases énergiques, ils se transforment immédiatement en oxydes négatifs qui font la double décomposition avec ces bases. Lo bismuth ressemble beaucoup à l'antimoine par ses propriétés, par ses composés et par la manière dont il se comporte dans les réactions ; aussi serait-il plus rationnel de le ranger dans la série phosphorique des métaux négatifs. Nous classons, du reste, ses composés à côté de ceux de l'antimoine.

Ces métaux positifs sont solides, et possèdent dans leur cassure fraîche un bel éclat métallique d'un blanc plus ou moins grisâtre, mais qui se ternit à l'air. Le bismuth seul est cassant, les autres jouissent à un assez haut degré de la malléabilité et de la ductilité ; l'étain peut s'étendre en feuilles très-minces, et le zinc peut former des fils très-déliés. Ces métaux sont peu tenaces ; il sont assez mous, le plomb se laisse même rayer par l'ongle. Ces métaux se distinguent des métaux des deux séries précédentes par leur fusibilité, ils se fondent à une température comparativement plus basse, et peuvent même donner des vapeurs, le zinc peut être distillé parfaitement.

L'oxygène et l'air secs n'ont pas d'action sur ces métaux positifs à la température ordinaire, mais ils s'y combinent à l'aide de la chaleur.

Quand ils sont exposés à l'air humide, leur éclat se ternit, ils se recouvrent d'une pellicule d'oxyde, mais l'oxydation n'est que superficielle,

la couche d'oxyde formée préserve le métal de toute oxydation ultérieure.

Ces métaux ont une grande affinité pour le soufre, le chlore, le brôme et l'iode. Ils se combinent aussi avec le phosphore et l'arsenic ; mais on ne connait pas de combinaisons de ces métaux avec l'azote, le bore, le silicium, l'hydrogène et le carbone.

On rencontre ces métaux dans la nature, soit à l'état d'oxyde ou de sulfure, soit à l'état d'oxyde double de carbonyle et de métal.

On les prépare en décomposant leurs oxydes par le charbon à l'aide de la chaleur; ou bien, comme cela a lieu pour le plomb, en grillant le sulfure de ce métal ou en décomposant ce même sulfure par un métal plus électro-positif tel que le fer.

TITANE. = Ti,Ti.

§ 215. La molécule du titane est représentée par Ti,Ti.

Poids atomique. — L'oxyde de titanyle est isomorphe avec l'oxyde de stannyle; on les rencontre dans la nature, cristallisés de la même manière; nous admettons donc pour l'oxyde de titanyle une composition analogue à l'oxyde de stannyle, c'est-à-dire 4 atomes de titane et 4 atomes d'oxygène. L'analyse nous démontre qu'il est formé sur 100 parties de :

Titane	61,14
Oxygène	38,86
	100,00.

La quantité de titane qui se combine à 4 atomes ou 64 d'oxygène sera :

$$61,14 : 38,86 = x : 64$$
$$x = 100,72.$$

Cette quantité représente 4 atomes de titane, de sorte que le poids atomique du titane sera 25,18.

Propriétés. — On rencontre le titane dans la nature à l'état d'oxyde de titanyle constituant le minéral appelé *anathase,* on le trouve aussi dans le *rutile,* dans le *fer titané* ou oxyde de titanyle et de ferrosum. On le trouve souvent dans les laitiers des hauts-fourneaux, cristallisé en cubes très-durs, d'un beau rouge.

On obtient le titane d'après M. Rose en chauffant le chlorure double de chlorotitanyle et d'ammonium ; on obtient le dernier en faisant arriver du gaz ammoniaque sec, jusqu'à saturation, sur du chlorure de chlorotitanyle (Cl,ClTi) anhydre. Le titane ainsi obtenu se présente en petites paillettes d'un beau rouge de cuivre, combustibles à l'air en se

transformant en oxyde de titanyle; elles se dissolvent dans l'eau régale.

On peut encore préparer le titane en réduisant, au creuset brasqué, l'oxyde de titanyle par le charbon à une haute température. Le titane ainsi obtenu est agrégé, cassant et peut être pulvérisé; il est infusible, sa densité est de 5,9. Il a une couleur rougeâtre. Il ne se dissout dans aucun acide, sauf dans le fluorure d'hydrogène mêlé à de l'oxyde de nitryle; il n'est oxydé que par le nitre à l'aide de la chaleur. Le titane se combine au chlore, lorsqu'on le chauffe dans un courant de ce gaz.

TANTALE OU COLUMBIUM. = Ta,Ta.

§ 216. Sa molécule est représentée par Ta,Ta.

Poids atomique. — Les chimistes considèrent l'oxyde négatif formé par la combinaison du tantale avec l'oxygène comme composé de 4 atomes de tantale et 3 atomes d'oxygène; mais l'analogie qui existe entre cet oxyde, l'oxyde de stannyle et l'oxyde de titanyle nous engage à le considérer comme étant formé de la même manière que ces derniers; alors ce composé que nous appellerons oxyde de tantalyle renferme 4 atomes de tantale et 4 atomes d'oxygène.

Sa composition en centièmes est :

Tantale . . .	88,49
Oxygène . . .	11,51
	100,00.

La quantité de tantale qui se combine à 4 atomes ou 64 d'oxygène, sera :

$$88,49 : 11,51 = x : 64$$
$$x = 492,04.$$

L'atome du tantale sera donc représenté par 123,01.

Propriétés. — On rencontre le tantale dans la nature à l'état d'oxyde double de tantalyle et de fer ou de manganèse, ou d'yttrium, ou d'uranium ou de tungstène, constituant des minéraux fort rares appelés *tantalite, yttrotantalite.*

On a longtemps cru que le tantale et le columbium étaient des métaux différents, mais les expériences de Wollaston ont démontré que ces deux corps étaient les mêmes.

On obtient le tantale en décomposant son chlorure par le potassium ou par un courant d'ammoniaque à la chaleur rouge, de la même manière que le chrôme et le molybdène. On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre noire qui prend l'éclat métallique par la compression; le tantale est infusible aux feux les plus violents; lorsqu'on le chauffe au contact

de l'air, il brûle en donnant de l'oxyde de tantalyle. Il n'est attaqué par aucun acide, même l'eau régale. Le fluorure d'hydrogène le dissout, il se produit un fluorure et il se dégage de l'hydrogène.

Lorsqu'on chauffe le tantale dans le gaz chlore, il s'enflamme et brûle avec vivacité, et il se produit du chlorure de chlorotantalyle.

NIOBIUM ET PÉLOPIUM. = Nb,Nb et Pe,Pe.

§ 217. Ces deux métaux ont été découverts en 1846 par M. Rose dans la tantalite.

Le niobium et le pélopium ont des propriétés analogues à celles du tantale et donnent des composés semblables à ceux de ce dernier.

On les obtient comme le tantale en réduisant leur chlorure par le potassium ou le gaz ammoniaque.

ILMÉNIUM. = Il,Il,

§ 218. Ce métal existerait, d'après M. Hermann, dans l'*yttrotantalite* de Sibérie à l'état d'oxyde d'ilménylc ; ce métal présenterait d'après lui une grande analogie avec le tantale, le niobium et le pélopium, mais son existence n'a pas encore été confirmée.

Le poids atomique de l'ilménium est de beaucoup inférieur à celui du tantale et du niobium, et si l'on représente l'oxyde d'ilményle comme étant formé de 4 atomes d'ilménium et 4 atomes d'oxygène, le poids atomique de l'ilménium serait environ 60,01.

ZINC. = Zn,Zn.

§ 219. La molécule du zinc est monatomique et est représentée par Zn,Zn.

Poids atomique. — Le zinc peut former avec l'oxygène plusieurs oxydes, il s'ensuit que si l'on calcule la quantité de zinc qui peut se substituer à un atome d'hydrogène d'après la composition respective de chacun de ces oxydes, on trouve plusieurs quantités de métal équivalentes de 1 atome d'hydrogène. Examinons donc quelle est la quantité de zinc qui se substitue à l'hydrogène dans les réactions chimiques, et nous considérerons cette valeur comme poids atomique du zinc.

Si l'on traite le zinc par le chlorure d'hydrogène, on obtient un dégagement d'hydrogène et du chlorure de zinc ; si l'on soumet ce chlorure de zinc à l'analyse, on trouve :

Zinc	47,85
Chlore	52,15
	100,00

Or, ce chlorure de zinc est du chlorure d'hydrogène dans lequel l'hydro-

gène est remplacé par du zinc, et si l'on détermine la quantité de zinc qui peut se combiner à un atome ou 35,50 de chlore, on obtient :

$$47,85 : 52,15 = x : 35,50$$
$$x = 32,57.$$

telle est la quantité de zinc équivalente de un atome d'hydrogène.

L'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène a pour formule $O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$; si on le met en présence du zinc, on obtient encore un dégagement d'hydrogène et de l'oxyde de sulfuryle et de zinc ; si l'on recherche la quantité de zinc qui s'est substituée aux deux atomes d'hydrogène dans ce composé, on trouve 65,14 c'est-à-dire le double de la valeur précédente. Nous considérons donc le chiffre 32,57comme étant la valeur du poids atomique du zinc.

§ 220. *Propriétés physiques.* — Le zinc est un métal d'un blanc bleuâtre, qui possède un bel éclat métallique mais qui se ternit à l'air humide, il a une texture feuilletée, cristalline. Sa tenacité n'est pas grande, car un fil de 2 millimètres de diamètre, se rompt sous un poids de 12 kilog. elle dépend beaucoup de sa température; il possède son plus haut degré de ductilité entre 100° et 150°; à 200°, il est assez fragile pour pouvoir être pulvérisé. Le zinc peut être réduit en feuilles assez minces sous le marteau, sans se fendiller ; celui du commerce n'est pas aussi malléable à froid que le zinc pur.

Le zinc possède une grande dureté, plus grande que celle de l'argent mais plus petite que celle du cuivre. Lorsque le zinc est pur, il est sonore ; mais sa sonorité disparaît s'il renferme du fer et du plomb. La présence des métaux étrangers influe beaucoup sur sa texture, sa couleur et son éclat ; lorsque le zinc n'est pas pur, sa couleur vire au gris, sa texture est plus rayonnée, tantôt grenue, et son éclat métallique est moins vif. De 0° à 100° sa dilatation est de 1,24, aussi faut-il prendre beaucoup de précautions pour que la contraction qu'il éprouve en se solidifiant ne laisse pas des fosses ou des renfoncements au centre du lingot.

La densité du zinc en lingot est de 6,861 ; par l'écrouissage elle peut aller à 7,2 et même plus ; la densité du zinc laminé est de 7,191 ; une très-petite quantité de plomb, 1/2 à 3/4 pour cent, influe déjà sur sa densité. Le zinc se fond à 360°, à une température plus grande il commence à se volatiliser, et à la chaleur blanche il est tout-à-fait distillable. Par le refroidissement lent, il cristallise en primes quadrangulaires hexagonaux. Le zinc possède une odeur et une saveur sensible.

Propriétés chimiques. — Le zinc n'est pas altéré par l'oxygène et l'air secs. A l'air humide, il se recouvre d'une pellicule grise pâle de sous-

oxyde, mais cette couche préserve le métal de toute oxydation ultérieure. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à son point de fusion, il se recouvre d'une couche grise et mince d'oxyde de zinc, si on l'enlève elle se renouvelle bien vite ; à mesure que la chaleur augmente l'oxydation devient plus grande, et à la chaleur rouge, le zinc s'enflamme et brûle avec une flamme éclatante d'un blanc un peu verdâtre et l'on voit se déposer des flocons blancs très-légers d'oxyde de zinc.

Le soufre se combine directement au zinc ; par la fusion la combinaison se fait difficilement, parce que le soufre se volatilise avant la fusion du zinc, mais la combinaison s'opère si l'on fait passer de la vapeur de soufre sur du zinc chauffé au rouge ou bien si l'on chauffe du zinc avec du sulfure de mercurosum, et dans ce dernier cas il se produit une explosion.

A chaud, le chlore, le brôme et l'iode se combinent rapidement au zinc. Il se combine aussi directement au phosphore et à l'arsenic, à l'aide de la chaleur, pour former du phosphure et de l'arséniure de zinc.

§ 221. *Etat naturel.* — On rencontre le zinc dans la nature à l'état d'oxyde de carbonyle et de zinc, d'oxyde de silicium et de zinc ou bien à l'état de sulfure de zinc.

Préparation. — On prépare le zinc en décomposant son oxyde par le charbon à l'aide de la chaleur. On place le mélange dans des cornues en terre réfractaire, le zinc se volatilise et on condense sa vapeur dans des allonges adaptées aux cornues.

Le zinc du commerce n'est pas pur, il contient du plomb, du fer et de l'arsenic provenant de ce que les minérais que l'on a traités renferment ces métaux. Pour le débarasser de ces corps étrangers, on le réduit en poudre en le fondant et en le coulant dans l'eau en filet mince. On mélange cette poudre avec de l'oxyde de nitryle et de potassium ; on place ces substances dans un creuset en terre, en formant alternativement des couches de 4 parties d'oxyde de nitryle et de potassium et de 1 partie de zinc. On chauffe le mélange au rouge, il s'enflamme, et les métaux étrangers sont oxydés ; on traite la masse par l'eau et il reste du zinc parfaitement pur.

CADMIUM. = Cd,Cd.

§ 222. Sa molecule est monatomique, nous la représentons par Cd,Cd.

Poids atomique. — Les composés du cadmium sont isomorphes avec ceux du zinc ; ces deux métaux se rencontrent ensemble dans la nature, les minérais de zinc renferment presque tous du cadmium. On en déduit donc par analogie que l'oxyde de cadmium est formé comme l'oxyde de zinc de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal ; sa composition est :

Cadmium . . .	87,45
Oxygène	12,55
	100,00.

$$87{,}45 : 12{,}55 = x : 16$$
$$x = 111{,}75.$$

Poids atomique du cadmium $1/2\,x = 55{,}87$.

Propriétés. — On trouve le cadmium disséminé en petite quantité dans les minérais de zinc, la calamine en renferme 5 pour cent et la blende seulement 0,006 pour cent. Le cadmium possède des propriétés semblables au zinc. C'est un métal d'un blanc bleuâtre comme l'étain, il possède un éclat brillant, il est malléable, ductile. Le cadmium est plus fusible et plus volatil que le zinc, il se fond avant la chaleur rouge, et par un refroidissement lent, il cristallise en octaëdres. La densité du cadmium fondu est de 8,604, celle du cadmium martelé est de 8,694. Il est plus dur et plus tenace que l'étain. Le cadmium n'est pas altéré par l'oxygène sec, mais quand on le chauffe au contact de l'air, il s'oxyde, et à la chaleur rouge il s'enflamme en donnant un oxyde analogue à l'oxyde de zinc. Comme le zinc, il se combine aussi directement au soufre, au chlore, au brôme, à l'iode et au phosphore.

§ 223. *Préparation.* — On prépare le cadmium en réduisant par le charbon, à l'aide de la chaleur, de l'oxyde de cadmium ou de l'oxyde de carbonyle et de cadmium. On introduit le mélange dans une cornue que l'on chauffe au blanc, le cadmium distille et vient se condenser en cristaux ou en goutelettes dans le col de la cornue.

Lorsqu'on traite les minérais de zinc, le cadmium se réduit en même temps que le zinc, mais comme il est plus volatil que ce dernier, il distille le premier et vient brûler à l'air avec les premières portions de zinc. On obtient ainsi une poussière plus ou moins brunâtre qui est formée d'oxyde de zinc renfermant 5 à 6 pour cent d'oxyde de cadmium. On traite ce mélange pour en retirer le cadmium.

ÉTAIN. = Sn,Sn.

§ 224. La molécule de l'étain est monatomique et représentée par Sn,Sn.

Poids atomique. — La manière dont l'étain se comporte dans les doubles décompositions, nous autorise à considérer le premier oxyde de l'étain comme étant formé de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal.

En effet : lorsqu'on traite à chaud l'étain par le chlorure d'hydrogène (Cl,H), on obtient du chlorure d'étain et un dégagement d hydrogène. Si l'on verse, dans une dissolution de ce chlorure, de la potasse

(oxyde de potassium et d'hydrogène $O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$), on obtient du chlorure de potassium (Cl,K) en solution et de l'oxyde d'étain et d'hydrogène qui se précipite, donc l'étain s'est échangé contre le potassium. Cette réaction prouve évidemment que l'on doit écrire le chlorure d'étain d'une manière analogue au chlorure d'hydrogène et au chlorure de potassium, c'est-à-dire qu'il est formé de un atome de chlore et un atome de métal ; et que l'oxyde d'étain et d'hydrogène possède une composition analogue à la potasse, c'est-à-dire qu'il renferme un atome d'oxygène, un atome de métal et un atome d'hydrogène ; ou bien en d'autres termes, un atome d'étain se substitue à un atome d'hydrogène, dans le chlorure d'hydrogène pour former le chlorure d'étain, et dans le type eau pour former l'oxyde d'étain.

Le premier oxyde d'étain est donc formé de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal. Il est composé de :

Etain	88,03
Oxygène	11,97
	100,00.

$$88{,}03 : 11{,}97 = x : 16$$
$$x = 117{,}67.$$

Poids atomique de l'étain $1/2\ x = 58{,}83$.

§ 225. *Propriétés physiques.* — Lorsqu'il est pur, l'étain est un métal d'un blanc d'argent, d'un brillant éclat métallique mais qui se ternit à l'air. Lorsqu'on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en primes à 8 pans. S'il renferme du cuivre, du plomb, du fer ou de l'antimoine, sa teinte vire au bleuâtre ou au gris. L'arsenic le rend à la fois plus blanc et plus dur. Lorsqu'on plie un barreau d'étain pur, il fai entendre un son assez fort appelé *cri de l'étain;* mais avec l'état impur, ce son est plus faible et se répète à plusieurs reprises ; ce crn provient de sa texture cristalline, les cristaux frottent les uns sur lesi autres et ce frottement est tel que l'étain s'échauffe au point de sa courbure.

L'étain a plus de malléabilité que de ductilité, on peut le réduire en feuilles de 1/5 de millimètre d'épaisseur et au dessous ; il occupe le 4ᵉ rang pour la malléabilité et le 7ᵉ pour la ductilité. L'etain se laisse limer très-difficilement, parce qu'il graisse la lime.

On peut facilement pulvériser l'étain, on le fond à une température aussi basse que possible, on le coule dans une boite à savonnette et on l'agite jusqu'à ce qu'il soit refroidi, on obtient ainsi une poudre que l'on jette dans l'eau, et on sépare les parties les plus lourdes par décantation.

La densité de l'étain pur fondu est de 7,18, elle s'élève à 7,251 par l'écrouissage. La densité varie quand le métal n'est pas pur, elle s'abaisse à 7,05 par la présence de l'antimoine et de l'arsenic, et elle s'élève jusqu'à 7,588 par un mélange de cuivre, de bismuth, de fer et de plomb.

La présence des matières étrangères modifie singulièrement la couleur et l'éclat de l'étain et exerce une grande influence sur la texture du métal qui, lorsqu'il est pur, n'a jamais un éclat mat et une texture grenue. Pour s'assurer de sa pureté, dit M. Karsten, on coule une petite quantité d'étain sur une plaque de marbre ou de métal, après le refroidissement il doit présenter une surface bien unie et une couleur d'un blanc d'argent parfait. Mais si la surface du métal montre des indices de cristallisation, si elle n'est pas parfaitement plane, si son éclat est moindre, et si sa couleur est grise ou même d'un blanc plus mat, c'est que l'étain n'est pas pur. Cependant l'arsenic pur n'altère en rien ni la couleur, ni l'éclat de l'étain.

L'étain est, après le plomb, le plus mou de tous les métaux industriels, cependant il n'est qu'à peine rayé par l'ongle et il ne laisse pas de trace sur le papier comme le plomb.

Une petite barre d'étain suspendue à un fil rend un son clair quand on la frappe avec un corps dur. Le cuivre, l'arsenic, le fer, l'antimoine et quelques autres métaux augmentent la sonorité de l'étain ; le plomb, au contraire, la diminue et même la lui enlève complètement pour peu qu'il soit en quantité assez considérable.

C'est à son plus grand degré de pureté que la malléabilité est la plus grande ; l'étain est peu tenace car un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 24 kilog.

Quand on manie l'étain pendant quelque temps entre les doigts, ceux-ci retiennent une odeur particulière et persistante.

Lorsqu'on taille à moitié et transversalement une barre d'étain, et qu'on la rompt, les fibres s'allongent au point de rupture, de telle manière qu'elles se terminent en pointes fines sans qu'on puisse reconnaître une texture déterminée dans la structure du métal. La cassure présente à peu près un aspect soyeux à fibres allongées ; lorsque l'étain n'est pas pur, il montre des groupes de fibres séparées et même quelquefois une texture grenue.

La température du métal lors de la coulée, exerce l'influence la plus marquée sur son éclat et sa malléabilité. S'il est chauffé assez fortement pour que le métal prenne les couleurs de l'arc-en-ciel, les objets coulés sont fissurés, ont des raies à leur surface et sont un peu cassants à chaud, c'est-à-dire qu'ils n'ont qu'une solidité très-faible à une tem-

pérature qui s'approche du point de fusion. Si, au contraire, les objets sont coulés à une température trop faible, ce que l'on reconnaît à leur aspect mat, ils sont cassants à froid, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas le moindre degré de solidité à la température ordinaire. Le degré le plus convenable pour le moulage des objets d'étain, c'est lorsque la surface du métal, débarrassée des crasses qui la recouvrent, se montre nette, brillante, sans former les couleurs de l'iris ou sans prendre un aspect mat ; les objets coulés auront alors leur plus grand éclat et leur plus haut degré de solidité après le refroidissement.

L'étain se fond à 228° ; si alors on abandonne à lui-même l'étain fondu, sa température s'abaisse jusqu'à 225° 1/2 centigrade, sans que le métal cesse d'être liquide, puis elle s'élève de nouveau et brusquement à à 228° et le métal se solidifie. A la chaleur blanche la plus énergique, l'étain commence à se volatiliser, mais cette action est fort lente. Si on laisse refroidir lentement l'étain fondu dans un bain de sable chaud, si alors on perce la croûte d'étain qui se forme avec un charbon incandescent, et si l'on coule le métal resté liquide, on trouve sur les parois du vase des cristaux d'étain souvent assez gros mais qui ne sont pas bien nets.

De 0° à 100°, l'étain éprouve une forte dilatation, une barre de 1 mètre de longueur à 0°, s'allonge de $0^m,00278$ en passant à la température de 100°; ainsi 100^m à 0° deviennent $100^m,278$ à 100°.

Propriétés chimiques. — L'étain résiste longtemps à l'action de l'air à la température ordinaire; au bout d'un temps assez long il prend un aspect mat et une teinte légèrement jaunâtre.

Quand on tient le métal à la température de son point de fusion au contact de l'air, il se recouvre d'une pellicule jaune d'or qui, peu à peu, vire au gris, et qui prend, par le refroidissement, les couleurs de l'iris. Si l'on enlève cette pellicule d'oxyde au fur et à mesure qu'elle se forme, on peut transformer tout l'étain en oxydule gris. Cet oxydule est un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de stannyle toujours entremêlé de particules métalliques. A une température plus élevée, l'oxyde gris qui se forme d'abord brûle avec une flamme blanchâtre en déposant de l'oxyde de stannyle, cette action a lieu à la chaleur rouge.

L'étain possède une grande affinité pour le soufre, la combinaison a lieu par voie de fusion, quoi qu'il faille pour cela une température à laquelle la plus grande partie du soufre se volatilise. Le sélénium et le tellure se combinent à l'étain dans les mêmes circonstances avec dégagement de lumière. Il suffit de chauffer de la grenaille d'étain dans du gaz chlore, ou avec du brôme ou avec de l'iode pour opérer la combinaison de l'étain avec ces corps.

L'étain possède aussi une grande affinité pour le phosphore et l'arsenic.

On ne connaît pas de combinaison de l'étain avec le carbone et l'hydrogène.

§ 226. *Etat naturel.* — On rencontre l'étain dans la nature en combinaison avec l'oxygène à l'état d'oxyde de stannyle.

Préparation. — On prépare l'étain en décomposant l'oxyde de stannyle par le charbon à l'aide de la chaleur.

L'étain du commerce n'est jamais pur, il contient des arséniures et d'autres métaux tels que le cuivre, le plomb, l'antimoine et le fer. Pour le purifier, on l'attaque par le chlorure d'hydrogène qui ne dissout pas le cuivre, le plomb et l'antimoine à l'abri de l'air; une partie de l'arséniure est en même temps éliminé par l'oxygène; on filtre. Pour opérer à l'abri de l'air, on opère dans un ballon à long col. On traite la liqueur filtrée par l'oxyde de carbonyle et de sodium et par l'oxyde de nitryle, l'étain se précipite à l'état d'oxyde de stannyle que l'on réduit par le charbon.

PLOMB. = Pb,Pb.

§ 227. Nous représentons la molécule du plomb par Pb,Pb.

Poids atomique. — Le plomb forme avec l'oxygène plusieurs oxydes; si l'on rapporte chacun de ces oxydes à la molécule de l'eau, et si l'on détermine la quantité de plomb qui se substitue à l'hydrogène pour former ces différents composés, on trouve plusieurs valeurs de plomb capables de se substituer à l'hydrogène du type. La manière dont le plomb se comporte dans les réactions nous montre que la quantité de plomb qui se substitue à un atome d'hydrogène correspond précisément au premier oxyde du plomb. Nous allons le montrer par quelques réactions. Le premier oxyde de plomb est composé de :

Plomb	92,83
Oxygène. . . .	7.17
	100,00.

La quantité de plomb qui s'est substituée aux 2 atomes d'hydrogène du type eau pour former ce composé, est la quantité de plomb qui se combine à un atome ou 16 d'oxygène.

$$92,83 : 7,17 = x : 16$$
$$x = 207,15.$$

Quantité de plomb qui peut remplacer un atome d'hydrogène $1/2\ x = 103,58$.

Lorsqu'on attaque le plomb par du chlorure d'hydrogène (Cl,H)

concentré et bouillant, le plomb prend la place de l'hydrogène pour former du chlorure de plomb, qui est composé de :

Plomb.	74,49
Chlore.	25,51
	100,00.

La quantité de plomb qui s'est substituée à un atome d'hydrogène, c'est-à-dire la quantité qui se combine à un atome ou 35,50 de chlore, sera :

$$74,49 : 25,51 = x : 35,50$$
$$x = 103,6.$$

Enfin lorsqu'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène $(S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.)$ dans une solution d'un sel de plomb, on obtient un précipité de sulfure de plomb; ici encore le plomb s'est subtitué à l'hydrogène. Le sulfure de plomb est composé de :

Plomb	86,47
Soufre	13,53
	100,00.

La quantité de plomb combinée à un atome ou 32,42 de soufre, sera :

$$86,47 : 13,53 = x : 32,42$$
$$x = 207,15.$$

La quantité de plomb qui s'est substituée encore ici a un atome d'hydrogène est $1/2$ x = 103,58.

Nous devons donc considérer 103,58 comme le poids atomique du plomb.

§ 228. *Propriétés physiques.* — Le plomb est un métal d'une couleur gris-bleuâtre, il possède un bel éclat métallique lorsqu'il est coupé fraîchement mais cet éclat se ternit bientôt à l'air. Le plomb est très-mou, il se laisse facilement ployer, on peut le couper au couteau, il est même rayer par l'ongle, et si on le frotte sur le papier, il y laisse une trace d'un gris-métallique.

Le plomb est très-ductile, on peut l'étirer en fils très-déliés et qui sont très-flexibles; il est aussi très-malléable, il se laisse réduire en feuilles très-minces; le plomb occupe le sixième rang parmi les métaux pour la malléabilité et le huitième pour la ductilité. Le plomb est peu tenace. car un fil de plomb de 2 millimètres de diamètre se rompt sous une charge de 9 1/2 kilog.

La densité du plomb est de 11,445 lorsqu'il est pur; la densité du plomb du commerce est d'environ 11,352. Le plomb se fond à une température de 335° ; si on le soumet à l'action d'une température élevée

en vase clos, il répand des vapeurs blanches, ces fumées sont déjà sensibles à la chaleur rouge; cependant le plomb n'est pas assez volatil pour pouvoir être distillé comme le zinc.

Lorsqu'on fond le plomb et qu'on le laisse refroidir lentement sur un bain de sable chauffé, il cristallise en octaëdres ou en pyramides à quatre faces.

Le plomb possède une légère odeur; il n'est pas vénéneux par lui-même, mais ses composés sont très-délétères et donnent des violentes coliques.

Propriétés chimiques. — L'oxygène et l'air secs n'ont pas d'action sur le plomb à la température ordinaire, mais si l'on maintient le métal fondu au contact do l'air, il s'oxyde et il se forme d'abord un sous oxyde d'une couleur irisée qui se transforme ensuite en oxyde jaune; l'action de l'air continuant, cet oxyde se transforme enfin en oxyde rouge appelé *minium*.

L'air humide oxydo le plomb à la temperature ordinaire, le métal perd son éclat métallique et se recouvre d'une couche très-minco de sous oxyde $\left(O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases}\right)$, mais l'oxydation ne va pas au-delà, cette pellicule d'oxyde préserve lo métal de l'action oxydante de l'air. Cette oxydation est accélérée par la présence des oxydes négatifs même les plus faibles comme l'oxyde de carbonyle.

Lorsqu'on place le plomb dans de l'eau distillée que l'on a privée d'air et d'oxyde de carbonyle par l'ébullition, il s'oxyde rapidement et il se produit de l'oxyde de plomb hydraté qui se précipite en grande partie, une faible partie se dissout; c'est pour ce motif qu'il serait dangereux de boire de l'eau de pluie qui a séjourné pendant quelque temps sur une plate forme en plomb. Si, au contraire, l'eau renferme de l'air et de l'oxyde de carbonyle il se précipite un oxydo intermédiaire de carbonyle, de plomb et d'hydrogène; il suffit d'une petite quantité d'oxyde de sulfuryle et de calcium pour empêcher cetto réaction; c'est ce qui expliquo pourquoi on peut employer pour nos pompes des tuyaux en plomb, parce que toutes nos eaux potables renferment ce sel de calcium. Le plomb se combine au soufre, lorsqu'on le fond avec ce corps, alors la masse s'échauffe considérablement. Le plomb s'unit aussi, par voie de fusion, au sélénium et au tellure avec dégagement de lumière. Il se combine aussi directement au chlore, au brôme, à l'iode, au phosphore et à l'arsenic, à l'aide de la chaleur; mais on ne connait pas de combinaison du plomb avec l'hydrogène, le carbone, le bore, le silicium et l'azote.

§ 229. *Etat naturel.* — On rencontre lo plomb dans la nature à l'état

de sulfure de plomb qui est le minérai le plus répandu, de chlorure, et d'oxyde double de carbonyle et de plomb.

Préparation. — On prépare le plomb en réduisant son oxyde par le charbon à l'aide de la chaleur.

On l'obtient aussi en décomposant son sulfure par un métal plus électro-positif que le plomb, tel que le fer, qui s'empare du soufre.

Le plus souvent on le prépare en grillant le sulfure de plomb au contact de l'air, il se forme d'abord de l'oxyde de sulfuryle et de plomb :

$$2\,S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 4\,O,O = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases}$$

Sulfure. Oxygène. Oxyde de sulfuryle et de plomb.

Ce dernier, en présence du sulfure, donne lieu à de l'oxyde de bisulfuryle, qui se dégage, et à du plomb métallique :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases} + S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} = O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases} + 2\,Pb,Pb.$$

Le plomb du commerce renferme toujours du cuivre, du fer et quelquefois un peu d'argent. Pour le purifier, on chauffe le plomb au contact de l'air pour l'oxyder, puis on le traite par l'ammoniaque dans un vase fermé, l'oxyde de cuivre est dissous par l'ammoniaque. On filtre et on lave le résidu, on l'attaque alors par l'oxyde de nitryle qui enlève l'argent, s'il y en a, et le plomb; en versant du chlorure de plomb dans la dissolution, l'argent se précipite. On filtre et on évapore la liqueur pour faire cristalliser l'oxyde de nitryle et de plomb. On décompose alors ce dernier par le charbon et l'oxyde de carbonyle et de potassium à l'aide de la chaleur dans un creuset fermé.

§ 230. *Alliages de plomb.* — Le plomb s'allie avec un grand nombre de métaux; dans les arts on n'emploie guère que deux alliages de plomb.

Le premier est un alliage de plomb et d'antimoine, employé pour la fabrication des caractères d'imprimerie, le plomb est trop mou pour être employé seul à cet usage il s'applatirait sous l'action de la presse; l'antimoine seul est trop cassant; en alliant ces deux métaux en proportions convenables on obtient un alliage qui, sans être trop cassant, n'est pas non plus trop mou. Cet alliage est formé de .

Plomb	76,20
Antimoine . . .	23,80
	100,00.

Le second est un alliage de plomb et d'étain employé pour les soudures. Pour souder le plomb et l'étain il faut se servir d'un alliage plus fusible que chacun de ces deux métaux; or comme les alliages sont

plus fusibles que les métaux qui le constituent, on a, à cet effet, allié ensemble le plomb et l'étain.

La soudure des plombiers est formée de 1 partie de plomb et 2 parties d'étain.

La soudure des ferblantiers renferme parties égales des deux métaux.

Ces alliages se fondent vers 180°; on peut du reste faire varier leur point de fusion en mariant les deux métaux en proportions diverses. Ainsi :

l'alliage	composé	de	3 p.	de	plomb	et	1 p.	d'étain	fond	à	289°
»	»		1 p.		»		1 p.	»	»	»	241°
»	»		1 p.		»		2 p.	»	»	»	196°
»	»		1 p.		»		3 p.	»	»	»	186°
»	»		1 p.		»		4 p.	»	»	»	189°
»	»		1 p.		»		5 p.	»	»	»	194°

Pour la poterie d'étain on se sert aussi d'un alliage de plomb et d'étain renfermant 12 à 18 pour cent de plomb; l'étain acquiert ainsi plus de dureté et peut être travaillé plus facilement sur le tour.

THALLIUM. = Th,Th.

§ 231. Ce métal a été signalé d'abord par un chimiste anglais M. Crookes; en 1862 M. A. Lamy l'a isolé et en a examiné les propriétés. (*) Ce savant le découvrit en examinant, avec l'appareil de MM. Kirchoff et Bunsen, pour l'analyse spectrale, un échantillon de sélénium, extrait des boues des chambres où l'on fabrique l'oxyde de sulfuryle par la combustion des pyrites, il aperçut une raie verte, nettement tranchée qui n'appartenait à aucun des nombreux corps simples et composés connus jusqu'aujourd'hui. C'est de ces boues qu'il a retiré le nouveau métal au moyen de la pile. Le nom de Thallium lui a été donné par M. Crookes du nom grec *thallos*, ou du nom latin *thallus*, employé pour exprimer la belle teinte verte d'une végétation riche et vigoureuse.

D'après M. Lamy, le thallium n'est pas très-rare dans la nature, il existe dans plusieurs espèces de pyrites dont on exploite aujourd'hui des masses considérables, principalement pour la fabrication de l'oxyde de sulfuryle; il cite notamment les pyrites belges de Theux, de Namur et de Philippeville. Il l'a trouvé aussi dans des échantillons minéralogiques de Nantes et de Bolivie en Amérique. On pourrait à la rigueur, dit-il, extraire le thallium de ces pyrites; mais il est beaucoup plus simple de le préparer à l'aide des dépôts des chambres de plomb. où il s'accumule en quantités relativement considérables pendant la fabrica-

(*) Jounal de pharmacologie, octobre 1862, 18e volume.

tion de l'oxyde de sulfuryle. C'est de ces dépôts que M. Lamy a extrait les chlorures de thallium, qui sont devenus les points de départ de l'étude qu'il a faite du nouveau métal et de ses composés.

Quand au métal lui-même, il l'a extrait de l'une de ses combinaisons salines, soit par l'action décomposante d'un courant électrique, soit par la précipitation à l'aide du zinc, soit par la réduction avec le charbon à une température élevée. On peut également le séparer du chlore par le potassium sous l'influence de la chaleur; dans ce dernier cas, la réaction est très-vive.

A l'aide d'une pile de quelques éléments de Bunsen, M. Lamy a pu isoler un petit lingot de thallium du poids de 14 grammes, en le séparant d'abord des chlorures qu'il avait primitivement obtenus, ensuite du sel de sulfuryle formé directement par la dissolution de ce thallium dans l'oxyde de sulfuryle pur.

§ 232. *Propriétés.* — Les propriétés du thallium ont été étudiées par M. Lamy. Ce métal se rapproche beaucoup du plomb par ses propriétés physiques. Il est un peu moins blanc que l'argent, il est doué d'un vif éclat métallique dans la coupure fraîche. Il paraît jaunâtre lorsqu'on le frotte sur un corps dur; mais cette teinte est due sans doute à une oxydation, car le métal qui vient d'être précipité par la pile d'une dissolution aqueuse, ou fondu dans un courant d'hydrogène, est blanc avec une nuance gris bleuâtre qui rappelle l'aluminium.

Le thallium est très-mou, très-malléable; il peut être rayé par l'ongle et coupé facilement au couteau. Il tache le papier en laissant une trace à reflets jaunes. Sa densité 11,9 est un peu supérieure à celle du plomb. Il fond à 290°, il se volatilise à la chaleur rouge. Enfin le thallium possède une grande tendance à cristalliser, car les lingots obtenus par la fusion font entendre le cri de l'étain quand on les plie. Mais la propriété par excellence du thallium, celle qui, d'après les beaux travaux de MM. Kirchoff et Bunsen, caractérise l'élément métallique, c'est la faculté qu'il possède de donner à la flamme pâle du gaz une coloration verte d'une grande richesse, et, dans le spectre de cette flamme, une raie verte unique, aussi isolée, aussi nettement tranchée que la raie jaune du sodium ou la raie rouge du lithium. La plus petite parcelle de thallium ou de l'un de ses sels fait apparaître la ligne verte avec un tel éclat, qu'elle semble blanche.

Le thallium se ternit promptement à l'air en se recouvrant d'une pellicule mince d'oxyde qui préserve de l'altération le reste du métal. Cet oxyde est soluble, manifestement alcalin et possède une saveur analogue à celle de la potasse. Par ce caractère, comme par le caractère opposé, le thallium se rapproche des métaux alcalins.

Le thallium est attaqué par le chlore, lentement à la température ordinaire, rapidement à une température supérieure à 200°. Alors le métal fond, devient incandescent sous l'action du gaz, en donnant naissance à un liquide jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en une masse de couleur un peu plus pâle.

L'iode, le brôme, le soufre, le phosphore peuvent aussi se combiner au thallium pour former des iodures, des brômures, des sulfures et des phosphures.

Récemment préparé, le thallium conserve son éclat métallique dans l'eau. Il ne paraît pas décomposer ce liquide à la température de l'ébullition, mais avec le secours des acides hydratés, il dégage de l'hydrogène.

Le zinc précipite le thallium de ses dissolutions salines en lamelles cristallines brillantes. La potasse, la soude et l'ammoniaque ne précipitent pas l'oxyde de thallium en combinaison avec les oxydes de nitryle et de sulfuryle.

BISMUTH. = Bi,Bi.

§ 233. Sa molécule est triatomique, elle est représentée par Bi,Bi dérivant de H^3,H^3.

Poids atomique. — Le bismuth se comporte comme l'antimoine dans toutes les doubles décompositions ; par analogie on devrait donc le classer à côté de l'antimoine. Les composés du bismuth sont isomorphes avec les composés de l'antimoine et ont par conséquent même formule. L'oxyde de bismuth est donc formé, comme l'oxyde d'antimoine, de 3 atomes d'oxygène et 2 atomes de bismuth, Ce composé renferme :

Bismuth	89,87
Oxygène	10,13
	100,00.

La quantité de bismulh qui se combine à 3 atomes ou 48 d'oxygène sera :

$$89,87 : 10,13 = x : 48$$
$$x = 425,84.$$

Poids atomique du bismuth $1/2\ x = 212,92$.

§ 234. *Etat naturel.* — On rencontre le bismuth dans la nature le le plus souvent à l'état natif, on le trouve aussi à l'état de sulfure.

Préparation. — Le bismuth se trouvant à l'état métallique, il suffit de fondre le métal natif dans des vases fermés, le bismuth se fond, gagne le fond des creusets tandis que les gangues surnagent. Dans les laboratoires on prépare le bismuth chimiquement pur, en fondant dans un

creuset un mélange d'oxyde de nytrile et de bismuth basique avec du flux noir.

Lé bismuth du commerce n'est pas pur, il contient du plomb, de l'argent, de l'arsenic, du soufre et d'autres corps suivant la nature du minérai. Pour le purifier, on le pulvérise, puis on mélange la poudre avec 1/10 de son poids de nitre; on place le tout dans un creuset en terre et on chauffe graduellement jusqu'à la décomposition du nitre.

Les métaux étrangers que le bismuth contient sont généralement plus oxydables que lui, ils s'oxydent et forment avec la potasse une scorie fusible dans laquelle il entre un peu de bismuth. Le bismuth pur se fond et va former un culot au fond du creuset.

§ 235. *Propriétés.* — Le bismuth est un métal d'un blanc grisâtre, possédant un reflet rougeâtre, et un éclat brillant. Il est peu malléable et peu ductile, il est cassant, fragile et peut, comme l'antimoine, être réduit en poudre dans un mortier. Il ressemble beaucoup à ce dernier métal, on peut l'en distinguer par son reflet rougeâtre. Le bismuth cristallise facilement par voie de fusion; si l'on fond du bismuth pur dans une capsule en terre, si on le laisse refroidir très-lentement sur un bain de sable chauffé en le recouvrant d'une plaque de tôle sur laquelle on place quelques charbons ardents, après quelque temps il se forme à la surface une croûte solide que l'on perce avec un charbon rouge; si alors on décante le métal resté liquide, ou trouve au fond une géode tapissée de beaux cristaux de bismuth qui ont quelquefois plusieurs centimètres. Ces cristaux ont la forme de rhomboèdres ou de trémies pyramidales à quatre faces.

La densité du bismuth est de 9,8; il fond à 246°. Sa fusibilité l'a fait employer pour fabriquer des alliages très-fusibles comme nous le verrons tantôt. Ce métal est sensiblement volatil à une température élevée, mais il ne l'est pas assez pour pouvoir être distillé.

L'air sec n'a pas d'action sur le bismuth à la température ordinaire; mais à l'air humide, le métal se ternit et se recouvre d'une pellicule d'oxyde. Si on le fond au contact de l'air, il s'oxyde rapidement, il s'enflamme même et brûle avec une flamme bleuâtre en répandant des fumées jaunes.

Le bismuth se combine facilement au soufre, au sélénium et au tellure à l'aide de la chaleur; la combinaison a lieu avec dégagement de lumière. Il se combine aussi à chaud par voie directe au chlore, au brôme et à l'iode; mais il a peu d'affinité pour le phosphore; si l'on fait tomber du phosphore dans du bismuth en fusion, le phosphore se volatilise sans se combiner au métal.

D'après Ruhland, le bismuth se combine à l'hydrogène quand on se

sert de ce métal comme conducteur négatif, pour décomposer l'eau à l'aide de la pile. La surface du métal noircit.

On emploie le bismuth pour falsifier le mercure, comme nous le verrons, parce qu'il forme avec ce dernier un amalgame qui peut filtrer à travers la peau de chamois.

§ 236. *Alliages du bismuth.* — Dans les arts, on allie ordinairement le bismuth avec le plomb et l'étain; on obtient ainsi des alliages très-fusibles qui sont employés pour faire des clichés et prendre des empreintes. En faisant varier les proportions on peut obtenir des alliages qui se fondent à la température que l'on désire.

L'alliage d'Arcet, employé pour plomber les dents, est composé de 2 parties de bismuth, 1 p. de plomb et 1 p. d'étain, il se fond dans l'eau bouillante.

L'alliage formé de 1 partie de plomb, 1 partie d'étain et 2 parties de bismuth fond à 933°,73.

Cette propriété que possède le bismuth de former, avec le plomb et l'étain, des alliages fusibles, a fait employer ces alliages pour la fabrication de rondelles de sureté pour les chaudières à vapeurs; on les composait de telle sorte qu'elles fondaient à une température un peu supérieure à celle qui correspondait au maximum de tension de la vapeur. Mais on a dû renoncer à l'emploi de ces rondelles, parce qu'on a remarqué que ces alliages, étant maintenus constamment à une température voisine de leur point de fusion, se décomposaient, il s'en séparait un alliage plus fusible tandis que celui qui restait était beaucoup moins fusible que l'alliage primitif.

VI. — SÉRIE CUIVRIQUE.

§ 237. Nous rangeons dans cette série trois métaux qui sont : le cuivre, le mercure et l'argent.

Nous avons cru devoir ranger ces trois métaux dans une même série, quoique l'argent et le mercure diffèrent complétement du cuivre par la manière dont ils se comportent avec l'oxygène : sous ce rapport ces deux corps se rapprochent des métaux que nous avons rangés dans la septième série, c'est ce qui a fait classer par Thennard l'argent et le mercure dans un même groupe avec l'or, le platine, etc. Mais les composés de l'argent sont isomorphes avec ceux du cuivre, c'est ainsi qu'on rencontre dans la nature le sulfure d'argent accompagnant très-souvent le sulfure de cuivre, ces deux sulfures cristallisent de la même manière; en outre on rencontre des minéraux qui ont la même forme cristalline et qui renferment les deux sulfures en quantités très-variables. D'un autre côté, nous verrons par la suite ces trois métaux se comporter

de la même manière dans toutes les doubles décompositions vis-à-vis des oxydes-négatifs et donner, dans ces réactions, des composés analogues.

Le mercure se distingue du cuivre et de l'argent et même de tous les métaux en ce qu'il est liquide, il ne se solidifie qu'à 39° en dessous de zéro.

L'argent et le cuivre sont très-malléables et très-ductiles, ils se laissent réduire en feuilles très-minces et en fils très-déliés. L'argent occupe le 2e rang et le cuivre le 3e pour la malléabilité. Ils sont très-tenaces.

L'air sec, à la température ordinaire, n'a pas d'action sur les métaux de cette série; le cuivre est altéré par l'air humide: à la longue le mercure se recouvre aussi d'une pellicule de sous oxyde. L'argent ne subit aucune altération de la part de l'oxygène même à l'aide de la chaleur, tandis que le cuivre et le mercure s'oxydent quand on les chauffe au contact de l'air. Ces trois métaux possèdent une grande affinité pour le soufre, la combinaison peut même avoir lieu à froid pour l'argent et le mercure. Ils se combinent aussi directement au chlore, au brôme et à l'iode. Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi par voie directe au cuivre et à l'argent.

On connaît une combinaison de l'argent avec le silicium; le cuivre et l'argent paraissent se combiner au carbone pour former un carbure.

Etat naturel. — Ces trois métaux se rencontrent dans la nature à l'état natif ou bien à l'état de sulfure. On trouve encore le cuivre sous d'autres états.

Chacun de ces métaux possèdent une préparation particulière.

Leur molécule est monatomique, elle dérive de une molécule d'hydrogène.

CUIVRE. = Cu,Cu.

§ 238. Nous représentons la molécule du cuivre par Cu,Cu.

Poids atomique. — Le cuivre forme plusieurs oxydes avec l'oxygène, plusieurs sulfures avec le soufre, et plusieurs chlorures avec le chlore; donc si, d'après la composition de ces composés, on recherchait quelle est la quantité de cuivre qui peut se substituer à l'atome d'hydrogène dans les différents types, on trouverait plusieurs valeurs équivalentes d'un atome de ce gaz. Nous devons donc examiner qu'elle est la quantité de cuivre qui, dans les réactions chimiques, se substitue à l'atome d'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur du cuivre chauffé à une forte chaleur blanche, il se forme un oxyde de cuivre et un dégagement d'hydrogène de l'eau. L'oxyde ainsi formé doit donc correspondre

à la composition de l'eau et être composé de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de cuivre ; il contient :

Cuivre. . . .	79,83
Oxygène . . .	20,17
	100,00.

$$79{,}83 : 20{,}17 = x : 16$$
$$x = 63{,}32.$$

Quantité de cuivre qui s'est substituée à un atome d'hydrogène $1/2\ x = 31{,}66$.

D'autre part, si l'on fait passer de l'hydrogène sur cet oxyde de cuivre chauffé au rouge, il se reconstitue de l'eau et du cuivre.

Si, dans une dissolution d'un sel de cuivre, on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène, on obtient un précipité noir de sulfure de cuivre, formé encore par la substitution du cuivre à l'hydrogène dans le sulfure d'hydrogène et qui, soumis à l'analyse, a donné la composition suivante :

Cuivre.	66,42
Soufre	33,58
	100,00.

La quantité de cuivre combinée à un atome ou 32,42 de soufre, c'est-à-dire la quantité de métal qui s'est substituée à 2 atomes d'hydrogène sera :

$$66{,}42 : 33{,}58 = x : 32{,}42$$
$$x = 63{,}33.$$
$$1/2\ x = 31{,}66.$$

Ces deux exemples nous montrent suffisamment que nous devons admettre 31,66 comme poids atomique du cuivre.

§ 239. *Etat naturel.* — On rencontre quelquefois le cuivre à l'état natif dans la nature; mais le plus souvent, il existe en combinaison avec l'oxygène, le soufre ou l'arsenic. On le trouve aussi à l'état d'oxyde de carbonyle et de métal.

Préparation. — On obtient le cuivre, en réduisant son oxyde par le charbon à l'aide de la chaleur.

Si l'on veut traiter le sulfure, il faut au préalable le griller pour le transformer en oxyde.

On obtient du cuivre chimiquement pur, en faisant passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de cupricum chauffé dans un tube; la réduction a lieu au-dessous de la chaleur rouge, et on obtient le métal sous forme d'une poudre rouge.

On peut purifier le cuivre du commerce qui contient du fer, du plomb, du nickel et quelquefois de l'argent. On le transforme en oxyde de

sulfuryle et de cupricum que l'on dissout ; ou plonge dans la liqueur une lame de fer bien décapée sur laquelle le cuivre se précipite. On traite cette lame par le chlorure d'hydrogène qui dissout le fer et laisse le cuivre. On enlève le cuivre et on le fond dans un creuset de terre avec un peu de borax et d'oxyde de cuprosum, il reste un culot de cuivre pur.

§ 240. *Propriétés physiques.* — Le cuivre est un métal d'une belle couleur rouge brillant, très-malléable et très-ductile, on peut le réduire en feuilles excessivement minces translucides, et l'étirer en fils très-déliés. Le cuivre occupe le troisième rang pour la malléabilité et le cinquième pour la ductilité ; il est plus dur que l'or et que l'argent. Après le fer c'est le plus tenace de tous les métaux ; un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous une charge de 140 kilog.

Le cuivre est très-bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. La densité du cuivre fondu pur est de 8,788 ; la densité du cuivre laminé est de 8,96. Le cuivre présente une saveur particulière, et il acquiert par le frottement entre le doigts une odeur désagréable.

Le cuivre se fond à une température de 788° centigrades, par le refroidissement lent il cristallise en cubes ou en octaëdres. A la chaleur blanche, il donne des vapeurs très-sensibles qui communiquent une belle couleur verte aux flammes dans lesquelles on introduit le métal ; cependant le cuivre n'est pas volatil, car Berthier ayant chauffé pendant longtemps ce métal à la température d'un four à porcelaine, reconnut qu'il n'avait perdu que 1/2 pour cent de son poids.

Le cuivre n'est pas vénéneux par lui-même, mais ses composés sont très-délétères.

Propriétés chimiques. — Le cuivre possède une affinité faible pour l'oxygène ; à la température ordinaire, il peut se conserver indéfiniment dans l'air sec. Mais à l'air humide, il s'oxyde et il se recouvre d'une couche verte que l'on appelle *vert de gris* et qui est un mélange d'oxyde de cuivre hydraté et d'oxyde de carbonyle et de cupricum. Cet oxydation du cuivre a surtout lieu en présence des oxydes négatifs ; si l'on humecte, avec un de ceux-ci, une lame de cuivre que l'on abandonne à à l'air, le métal s'oxyde rapidement ; l'oxyde de cupricum formé fait la double décomposition avec l'oxyde négatif pour former un sel. Lorsqu'on chauffe le cuivre au contact de l'air à une température élevée, il en absorbe l'oxygène, et on obtient de l'oxyde de cupricum $\left(O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.\right)$ si le métal est en excès, et de l'oxyde de cuprosum $\left(O\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right.\right)$ si l'oxygène est en excès et si la température n'est pas trop élevée. A une chaleur très-

élevée, on obtient de l'oxyde double de cupricum et de cuprosum.

Le cuivre possède une grande affinité pour le soufre et le sélénium, il suffit de fondre les deux corps ensemble pour que la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et production de lumière; une lame mince de cuivre brûle dans la vapeur de soufre avec un éclat très-vif.

Le cuivre se combine aussi avec énergie au chlore, au brôme et à l'iode ; si l'on introduit dans un flacon de chlore un fil de cuivre chauffé à son extrémité, il brûle complètement et avec vivacité. Le cuivre ne se combine pas directement au cyanogène même à l'aide de la chaleur.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent aussi au cuivre à l'aide de la chaleur, et le rendent excessivement dur. On connaît une combinaison du cuivre avec l'azote qui a pour formule $Az\left\{\begin{matrix}Cu^2\\Cu^2\\Cu^2\end{matrix}\right.$.

Le carbone paraît se combiner au cuivre et il le rend cassant. Enfin lorsqu'on chauffe, à une température de 70°, une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de cuivre mélangée avec de l'oxyde de phosphoricum, on obtient une combinaison de cuivre et d'hydrogène H,Cu^2. Cet hydrure se présente sous la forme d'une poudre d'un brun clair, il se décompose brusquement vers 60° en hydrogène et cuivre métallique ; à l'air il se transforme en oxyde de cuprosum. L'hydrure de cuivre s'enflamme dans le chlore; le chlorure d'hydrogène le dissout en donnant du chlorure de cuprosum et il se dégage de l'hydrogène.

§ 241. *Alliages de cuivre.* — Le cuivre est un des métaux les plus employés dans l'industrie. Mais le cuivre pur ne présente pas toutes les qualités requises pour un métal industriel, on a dû lui donner les qualités qu'il lui manquent en l'alliant à d'autres métaux ; les principaux alliages du cuivre sont :

1° Les alliages du cuivre avec le zinc.

2° Les alliages du cuivre avec l'étain.

3° L'alliage du cuivre avec le zinc et le nickel.

Alliage du cuivre avec le zinc. — Le cuivre pur ne convient pas pour la fabrication des objets coulés, parce que, par le refroidissement, il se forme des soufflures. Mais en l'alliant à une certaine quantité de zinc, on obtient un alliage qui se moule parfaitement, plus dur et plus tenace que le cuivre, et qui se travaille très-facilement au tour; la couleur de ces alliages est jaune, elle est plus ou moins claire suivant que le zinc y entre en plus ou moins grande quantité; si le zinc y est en proportion notable, l'alliage est d'un blanc grisâtre.

L'alliage de cuivre et de zinc le plus employé est le *laiton* ou *cuivre jaune*, il est d'un jaune d'or, ductile et malléable à froid , cassant à

chaud, aisément fusible et se moule avec facilité. Il est moins altérable à l'air que le cuivre rouge.

On l'obtient en fondant ensemble du cuivre et du zinc et brassant parfaitement le mélange. On y ajoute souvent un peu de plomb et d'étain pour le rendre plus dur, plus sec, et afin de ne pas graisser les outils; 1/100 à 2/100 de plomb suffisent pour obvier à cet inconvénient. Quant aux proportions des métaux, elles varient suivant l'usage que l'on veut faire du laiton.

Le laiton destiné au tour, renferme : 61 à 65 de cuivre, 36 à 38 de zinc, 2,15 à 2,5 de plomb et 0,25 à 0,4 d'étain; il doit être un peu dur.

Le laiton pour les tréfileries doit être surtout très-tenace, et se compose de 64 à 65 de cuivre, 33 à 34 de zinc, et 0,8 d'étain et de plomb.

Le laiton qui doit être travaillé au marteau renferme seulement : 70 de cuivre et 30 de zinc.

Il existe encore d'autres alliages de cuivre et de zinc dont les principaux sont :

Le *similor* composé de 80 à 88 de cuivre et 20 à 12 de zinc; il est d'un beau jaune, d'un beau poli.

Le *chrysocale* formé de 88 de cuivre, 6 de zinc et 6 d'étain, il se lamine en feuilles très-minces.

Le *tombac ou cuivre blanc* qui s'emploie à la fabrication des instruments de physique, des boutons, etc. Il renferme 97 de cuivre, 2 de zinc et 1 d'arsenic.

Alliages de cuivre et d'étain. — Le cuivre pur est trop mou pour certains usages industriels, l'étain qu'on y allie, jouit, quand il y entre en proportions convenables, de la propriété de procurer de la dureté au métal. Cependant, comme il n'est pas lui-même très-dur, une très-grande quantité d'étain pourrait donner un alliage trop mou.

L'étain et le cuivre s'allient très-difficilement, si l'on fond lentement cet alliage, l'étain se sépare du cuivre ; cette séparation se fait encore lorsqu'on soumet cet alliage en fusion à un refroidissement lent, c'est ce qui rend le moulage des grosses pièces difficile avec cet alliage. On donne à ces composés le nom générique de *bronze* ou *airain*.

Ces alliages sont d'une couleur jaunâtre. Leur cassure, presque sans éclat, a une texture grenue grossière, peu uniforme. Ils peuvent prendre un beau poli ; ils sont plus durs et plus sonores que les composants, moins oxydables et moins ductiles que ceux-ci ; ils sont très-tenaces, moins cependant que le cuivre, mais ils sont plus malléables, surtout si, après les avoir chauffés, on les plonge rapidement dans l'eau froide ; au contraire ils deviennent cassants si on les laisse refroidir lentement. La trempe produit donc sur le bronze un effet contraire à celui qu'elle

produit sur l'acier.

Le bronze étant maintenu en fusion au contact de l'air, l'étain s'oxyde plus rapidement que le cuivre, et si on prolonge cette action assez longtemps, on peut en séparer tout le cuivre pur.

Les principaux alliages de cuivre et d'étain sont les suivants :

Le *bronze des canons* qui est composé de 100 parties de cuivre et 11 d'étain. Il fond à 1800° centigrades.

Le *métal des cloches* qui contient 78 de cuivre et 22 d'étain.

Le *bronze des statues* formé de 91, 5 de cuivre, 2 d'étain, 5,5 de zinc et 1 de plomb.

Le *bronze des médailles* qui renferme 88 de cuivre, 10 d'étain et 2 de zinc.

Le *bronze pour la dorure* contient 75 de cuivre, 22 de zinc, 2 d'étain et 1 de plomb.

Le *bronze des cymbales et des tam-tams* composé de 100 parties de cuivre et 25 d'étain.

Le *bronze des miroirs de télescopes* qui renferme 100 parties de cuivre et 50 d'étain.

Alliages du cuivre avec le zinc et le nickel. — Cet alliage est appelé dans le commerce : *argent neuf, maillechort, argentan*, etc., il possède toute la ductilité, la blancheur, l'éclat et la souplesse de l'argent au titre de 800 millièmes, il est au moins aussi dur et il est très-peu altérable à l'air humide. On en fait des objets d'ornements pour la sellerie et l'orfévrerie ; on en fabrique des fils très-déliés; il donne, étant doré, un vermeil très-beau et très-solide. On distingue plusieurs qualités de de maillechort.

L'*argentan* ordinaire, de qualité inférieure, a souvent une teinte jaunâtre ; on l'emploie pour la fabrication des fils et autres articles communs. Il se compose de : 59 de cuivre, 26 de zinc et 15 de nickel.

L'*argentan* blanc a une teinte plus belle qui se rapproche plus de celle de l'argent ; il renferme : 55 de cuivre, 24 de zinc et 21 de nickel.

L'*électrum* a la teinte de l'argent bruni et se ternit beaucoup moins à l'air, il est composé de : 51 de cuivre, 23 de zinc et 26 de nickel.

MERCURE. = Hg,Hg.

§ 242. Sa molécule est représentée par Hg,Hg.

Poids atomique. — Le mercure forme avec l'oxygène deux oxydes, avec le soufre deux sulfures, avec le chlore deux chlorures ; de là deux quantités différentes de mercure capables de se substituer à un atome d'hydrogène dans les différents types.

Cependant les analogies qui existent entre ce métal, l'argent et le cuivre, nous montrent que nous devons considérer comme poids atomique du mercure, la quantité de ce métal qui se substitue à l'hydrogène dans les différents types pour former l'oxyde le plus oxydé, le sulfure le plus sulfuré et le chlorure le plus chloruré. Ce sont du reste ces composés qui sont les plus stables et qui se forment de préférence dans les doubles décompositions ; en effet : si l'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans la dissolution d'un sel de mercurosum (formé par l'oxyde le moins oxygéné) il se forme, il est vrai, d'abord un précipité de sulfure de mercurosum, mais si le gaz sulfure d'hydrogène continue à arriver, il se transforme en sulfure de mercuricum. L'oxyde de mercure au premier degré d'oxydation possède une grande tendance à abandonner du mercure pour se transformer dans l'autre oxyde. Un fait qui indique bien que les composés du mercure doivent avoir une composition analogue à ceux du cuivre, c'est que si l'on plonge une lame de cuivre dans un sel formé par l'un des deux oxydes de mercure, ce métal est éliminé et remplacé par une quantité équivalente de cuivre. Donc nous admettons comme poids atomique du mercure, la quantité de ce métal qui peut se substituer à un atome d'hydrogène dans le type eau, pour former l'oxyde de mercure le plus oxygéné; cet oxyde sera donc formé, comme l'oxyde de cupricum, de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes de mercure. Il renferme :

Mercure	92,60
Oxygène	7,40
	100,00.

$$92,60 : 7,40 = x : 16$$
$$x = 200,22.$$

Poids atomique du mercure $1/2\ x = 100,11$.

§ 243. *État naturel.* — Le mercure se rencontre dans la nature à l'état libre, on l'y trouve aussi en combinaison avec le soufre.

Préparation. — Si le mercure est à l'état natif, il suffit de le recueillir et de le distiller. On retire aussi le mercure du sulfure naturel, on le chauffe dans une cornue, en présence de l'air, il se décompose en oxyde de bisulfuryle gazeux qui se dégage, et en mercure qui distille et que l'on condense dans un récipient. On peut, pour faciliter la décomposition, mélanger au sulfure, de la chaux, ou un métal plus électropositif que le mercure, tel que le fer, qui retient le soufre :

$$S\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. = S\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. + \frac{Hg,Hg}{O,O}$$

Sulfure de mercuricum.	Oxyde de calcium.	Sulfure de calcium.	Mercure plus oxygène.

L'oxygène transforme une partie du sulfure de calcium formé en oxyde de sulfuryle et de calcium.

Le mercure du commerce n'est pas pur, il peut contenir du plomb, de l'étain, du bismuth, etc. Il existe un moyen bien simple pour le purifier, c'est de le presser dans une peau de chamois, le mercure passe à travers la peau laquelle retient les métaux. Ce procédé ne peut être employé lorsque le mercure renferme du bismuth, parce qu'on a remarqué que ce métal était entraîné par le mercure à travers la peau de chamois.

On peut aussi purifier le mercure par la distillation dans un vase en fer, mais on ne peut obtenir ainsi du mercure parfaitement pur, parce que sa vapeur entraîne toujours avec elle une petite quantité de métaux étrangers.

Pour obtenir le mercure chimiquement pur, on opère comme suit dans les laboratoires : On place le mercure dans une capsule et l'on verse par dessus de l'oxyde de nitryle étendu de 2 fois son poids d'eau; on emploiera 50 grammes d'oxyde de nitryle pour 1 kilogramme de mercure. On agite; tous les métaux plus oxydables que le mercure se dissolvent. On décante la liqueur, on lave le mercure restant sur lequel on verse alors de l'oxyde de nitryle concentré de manière à dissoudre les 9/10 du métal. le mercure seul se dissout à l'état d'oxyde de nitryle et de mercurosum, le résidu renferme du mercure et les métaux moins électropositifs que lui. On décante la liqueur, on l'évapore à sec, puis on décompose l'oxyde de nitryle et de mercurosum par la chaleur; on obtient d'abord de l'oxyde de mercuricum, alors celui-ci se décompose et le mercure distille. Ainsi obtenu, le mercure renferme toujours un peu d'oxyde, on l'en sépare en l'agitant avec de l'oxyde de sulfuryle étendu d'eau, qui dissout l'oxyde. On sèche le mercure, d'abord sur quelques feuilles de papier buvard, puis sous une cloche contenant de la chaux vive.

§ 244. *Propriétés physiques.* — Le mercure est le seul métal positif qui soit liquide à la température ordinaire; il est blanc d'argent, éclatant, à surface polie, il possède une teinte blanchâtre; à une température de 40° au-dessous de zéro, il se solidifie, alors il est d'un blanc brillant ressemblant à l'argent, le mercure solide est malléable, mou, il rend un son lourd comme le plomb; il produit en se volatilisant un très-grand froid au point qu'il désorganise la peau et produit la même sensation qu'un corps chaud. On peut solidifier le mercure par plusieurs procédés; on place le mercure liquide dans une capsule et on verse par dessus de l'oxyde de bisulfuryle liquéfié; le froid qui se produit congèle le mercure, on perce la croute solide qui se forme, on décante le mercure .

resté liquide et on trouve au fond des petits cristaux octaëdriques de mercure. On peut encore le solidifier en le refroidissant au moyen d'un mélange d'oxyde de carbonyle solidifié et d'éther; on peut ainsi congéler 1 kilogramme de mercure en quelques minutes. On peut remplacer ce mélange par de la glace pilée et du chlorure de calcium cristallisé. En se solidifiant, le mercure se contracte subitement.

Lorsque le mercure est pur il ne mouille aucun corps même le verre; alors si on le verse sur une surface plane, il se divise en petits globules sphériques qui se meuvent avec rapidité; mais s'il contient des corps étrangers tels que le plomb, le cuivre, l'étain, il mouille les vases de verre sur lesquels il dépose une pellicule grise, et dans ce cas les globules, au lieu d'être ronds, sont allongés et laissent une trace grise sur leur passage, on dit alors que le mercure *fait la queue*; cependant nous verrons qu'il la fait encore lorsqu'il a absorbé de l'oxygène.

La densité du mercure liquide est de 13,596 à la température de 0°; celle du mercure solidifié est d'environ 13,391.

Le mercure possède la propriété de se dilater régulièrement, de 0° à 100°, de 1/5508 pour chaque degré de température; c'est pourquoi on l'a choisi de préférence à tout autre liquide pour la confection des thermomètres de précision.

Le mercure bout à une température de 360° d'après Dulong et Petit; à cette température il se volatilise et on peut le distiller facilement dans des vases en verre, cependant il est plus prudent de se servir de vases en fer forgé. La densité de sa vapeur est de 6,976. On profite de la grande volatilité du mercure pour le séparer par distillation des métaux étrangers.

A 0° le mercure ne donne pas de vapeurs, mais à 20° elles sont déjà sensibles. La vapeur de mercure n'obéit pas à la loi du mélange des gaz et des vapeurs quant à leur force d'expansion, l'atmosphère de ces vapeurs est limité à une basse température; on en a la preuve en suspendant une feuille d'or dans un flacon renfermant du mercure et l'abandonnant pendant plusieurs jours dans un endroit où règne une basse température; la feuille d'or ne blanchit, par l'action des vapeurs mercurielles, que jusqu'à une hauteur de quelques centimètres au-dessus de la surface du mercure; au-delà la feuille d'or n'est pas altérée.

C'est le mercure pur qui distille facilement à 360°, mais sa volatibilité diminue considérablement par la présence d'une quantité même assez minime de substances étrangères. Ainsi, s'il renferme 1/1000 à 2/1000 de zinc ou de plomb, au lieu de 100 grammes de mercure pur qui auraient distillé à 360°, il n'y en a plus que 5 grammes qui passent à la distillation.

Le mercure n'a ni odeur, ni saveur; il ne paraît pas vénéneux par lui-même; mais sa vapeur est très-délétère: les ouvriers qui manient constamment ce métal et qui sont exposés à ses émanations, sont sujets à des tremblements appelés tremblements mercuriels et à une salivation abondante, laquelle peut à la longue amener la mort.

Propriétés chimiques. — L'air sec et l'air humide agissent à la longue sur le mercure à la température ordinaire, surtout en été; il se recouvre d'une pellicule grise qui est un mélange de mercure et d'oxyde de mercuricum. Lorsqu'on agite le mercure, cet oxyde se dissémine dans toute la masse et il communique au métal la propriété de faire la queue. On peut le priver de cet oxyde en promenant, dans le bain de mercure, un gros tube de verre sur lequel on a enroulé un morceau de peau de chamois.

Si l'on chauffe le mercure au contact de l'air à 350°, il s'oxyde en donnant de l'oxyde de mercuricum; il ne faut pas chauffer au-delà, parce que vers 400°, l'oxyde se décompose.

Le soufre possède une grande affinité pour le mercure, il suffit de chauffer les deux corps ensemble pour que la combinaison ait lieu avec vivacité; l'action peut même avoir lieu à la température ordinaire, il suffit pour cela de broyer pendant longtemps, dans un mortier, du mercure avec du soufre. Il se combine aussi au sélénium et au tellure, et forme avec eux un amalgame à proportions définies, blanc et volatil sans décomposition.

Le chlore, le brôme et l'iode se combinent aussi directement et à froid au mercure; il suffit de le broyer avec de l'iode pour opérer l'union des deux corps. Il ne se combine au cyanogène que par voie indirecte. L'arsenic se comporte comme le chlore et l'iode, mais le phosphore ne se combine au mercure que par voie indirecte. On connaît aussi une combinaison du mercure avec l'azote, mais elle est très-peu stable. Enfin, le mercure ne se combine pas avec le carbone, l'hydrogène, le bore et le silicium.

Le mercure se combine avec la plupart des métaux positifs pour former des alliages que l'on a appelés *amalgames*. Les amalgames sont solides si le métal est en excès, ils sont liquides si c'est le mercure qui domine. Le mercure s'unit aux métaux des deux premières séries pour former des amalgames pâteux qui font la double décomposition avec l'eau. Le mercure et les métaux positifs ne se combinent pas en toutes proportions comme on est tenté de le croire, on peut s'en assurer en pressant dans une peau de chamois un amalgame liquide où le mercure domine, le mercure qui est en excès passe à travers la peau et il reste dans celle-ci un amalgame solide à proportions définies. Si l'on chauffe

les amalgames pour les amener à l'état de liquidité parfaite, puis si on les laisse refroidir très-lentement, il se forme des petits cristaux qui sont des combinaisons à proportions definies du mercure avec le métal positif. On rencontre dans la nature un amalgame de ce genre, de mercure et d'argent cristallisé. Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur, le mercure s'en sépare et distille. Le tain des glaces est un amalgame de mercure et d'étain.

ARGENT. = Ag,Ag.

§ 245. Sa molécule est représentée par Ag,Ag.

Poids atomique. — Pour déterminer le poids de l'atome de l'argent, c'est-à-dire la quantité de métal qui se substitue à un atome d'hydrogène dans les doubles décompositions, nous prendrons deux réactions bien caractéristiques :

Si l'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans un sel d'argent, on obtient un précipité de sulfure, qui diffère du sulfure d'hydrogène en ce que l'hydrogène y est remplacé par une quantité équivalente de métal; nous admettons donc qu'il est formé comme lui de 1 atome de soufre et 2 atomes d'hydrogène; il renferme :

Argent	87,10
Soufre.	12,90
	100,00.

$$87,10 : 12,90 = x : 32 \text{ (poids atomique du soufre)}$$
$$x = 216,08$$
$$1/2\, x = 108,04.$$

Voyons si, dans une autre réaction, la même quantité peut remplacer encore 1 atome d'hydrogène. Lorsqu'on verse du chlorure d'hydrogène dans une solution d'un sel d'argent, il se produit un précipité de chlorure d'argent. Ce dernier est encore formé par la substitution de l'argent à l'hydrogène du chlorure d'hydrogène, et devrait être forme comme lui de 1 atome de chlore et de 1 atome d'argent. Ce composé contient :

Argent.	75,29
Chlore	24.71
	100,00.

La quantite d'argent qui se combine à l'atome ou 35,50 de chlore sera :

$$75,29 : 24,71 = x : 35,50$$
$$x = 108,16.$$

Ces deux réactions nous suffisent pour admettre que la quantité d'ar-

gent, qui peut se substituer à un atome d'hydrogène dans les doubles décompositions, c'est-à-dire son poids atomique, est 108.16.

§ 246. *Etat naturel.* — On rencontre l'argent dans la nature à l'état natif, ou en combinaison avec une foule d'autres corps, tels que : le soufre, le sélénium, le tellure, le chlore, le brôme, l iode. Il est presque toujours mélangé avec des composés analogues d'or, de mercure, d'antimoine, d'arsenic, et de plomb. Son principal minérai est le sulfure de plomb argentifère.

Préparation. — Lorsque l'argent est à l'état natif, on le purifie en l'amalgamant avec du mercure, puis en soumettant l'amalgame à la distillation ; le mercure seul distille.

On le retire aussi du sulfure naturel ; on le traite par le plomb, on chauffe l'alliage de plomb et d'argent obtenu au contact de l'air, le plomb seul s'oxyde et l'argent reste. Cette opération est appelée coupellation.

L'argent du commerce n'est pas pur, il est ordinairement allié au cuivre. Pour en retirer de l'argent pur, on dissout l'alliage dans l'oxyde de nitryle ; on filtre et on verse dans la liqueur une dissolution de chlorure de sodium ; il se produit un précipité blanc de chlorure d'argent. On le recueille sur un filtre, on mélange 100 parties de ce composé avec 70 de craie et 4 à 5 de charbon, et on chauffe le tout au blanc dans un creuset de terre ; le calcium s'empare du chlore, il se dégage du carbonyle et l'argent reste. Après refroidissement, on trouve ce métal au fond du creuset en un culot recouvert d'une scorie de chlorure de calcium. Voici la suite des réactions qui se produisent :

D'abord la craie (oxyde de carbonyle et de calcium) est décomposée en oxyde de carbonyle et en oxyde de calcium.

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de carbonyle ($O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$), en présence du charbon, se transforme en carbonyle qui se dégage.

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. + C,C = 2\,CO,CO.$$

L'oxyde de calcium $O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right.$ fait la double décomposition avec le chlorure d'argent Cl,Ag pour former du chlorure de calcium Cl,Ca, et de l'oxyde d'argent $O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$, ce dernier est immédiatement décomposé par la chaleur en argent et en oxygène; ce dernier se combine au carbone pour former du carbonyle.

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. + 4\,Cl,Ag = 4\,Cl,Ca + \underset{\text{Argent plus oxygène.}}{\frac{2\,Ag,Ag}{O,O}}$$

§ 247. *Propriétés physiques.* — Lorsque l'argent est pur, c'est le métal le plus blanc et celui qui peut prendre le plus beau poli ; il est plus dur que l'or mais plus mou que le cuivre. Après l'or, c'est le métal le plus malléable et le plus ductile ; on peut le laminer en feuilles tellement minces que 8000 de ces feuilles superposées n'ont pas une épaisseur de 2 millimètres : 1 grain d'argent peut former un fil de 2500 à 2550 mètres de longueur. L'argent est très-tenace, car un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 85 kilogr. Quand l'argent a été précipité de ses dissolutions salines par un autre métal, il se présente sous forme d'une éponge blanche, composée de grains cristallins, qui acquièrent beaucoup de cohésion par la compression et le martelage. Lorsqu'on fond l'argent et qu'on le laisse refroidir très-lentement, il peut cristalliser en octaèdres ou en cubes assez volumineux.

La densité de l'argent laminé est de 10,55 ; elle devient 10,105 lorsqu'il a été fondu.

Lorsque l'argent est parfaitement poli, il réfléchit plus de chaleur et de lumière qu'aucun autre métal; par suite, son pouvoir rayonnant pour la chaleur est très-faible. Un vase d'argent fermé conserve donc plus longtemps la chaleur du liquide qu'il contient, qu'un vase semblable de tout autre métal.

L'argent se fond à 1023° du thermomètre à air, ce qui correspond à peu près à 1000° centigrades. Il est peu volatil, cependant il se volatilise à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène; sa volatilité se manifeste même à une température moins elevée, car lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset en terre fermé, on remarque souvent sur le couvercle des grenailles métalliques qui y adhèrent, et qui ne peuvent provenir que de la volatilisation de l'argent.

L'argent n'a ni odeur ni saveur ; il n'a pas d'action sur l'économie animale, mais ses combinaisons solubles sont très-délétères.

Propriétés chimiques. — L'air sec et l'air humide n'ont aucune action sur l'argent à la temperature ordinaire. Ce métal n'est pas même oxydé à l'aide de la chaleur. Mais si l'argent est pur, lorsqu'on le fond et qu'on le maintient pendant quelque temps en fusion au contact de l'air, il en absorbe une certaine quantité d'oxygène, qu'il abandonne par refroidissement en éclaboussant au point que souvent une partie du métal est lancée hors du vase ; c'est ce que l'on appelle *rochage de l'argent.* On peut démontrer cette absorption de l'oxygène par l'argent par un moyen bien simple ; il suffit de maintenir l'argent en fusion pendant quelque temps, dans un creuset fermé, sous une couche de nitre que l'on y projette par petites portions ; celui-ci est décomposé, il dégage de l'oxygène qui oxyde d'abord le cuivre s'il y en a, puis il se dissout dans l'argent. On retire

le creuset lorsqu'il est rouge de feu et on le plonge dans la cuve à eau sous une cloche remplie d'eau ; l'oxygène s'échappe du métal et se rend sous la cloche où l'on peut constater sa présence. Il se produit souvent une détonation, avec projection de métal, c'est ce qui rend cette expérience dangereuse. L'argent peut ainsi absorber jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène. Cette dissolution n'est pas une combinaison de l'oxygène avec l'argent, car nous verrons que l'oxyde d'argent ne peut résister à la chaleur rouge ; d'autre part, l'oxygène et le métal s'y trouvent dans des rapports pondérables bien différents que dans les oxydes d'argent. La présence de substances étrangères et surtout des alcalis fait perdre cette propriété à l'argent, c'est pourquoi on se sert de vases d'argent pour préparer ces composés.

Le soufre et le sélénium ont une grande affinité pour l'argent ; c'est au point que l'argent noircit quand il se trouve dans une chambre où l'on dégage des vapeurs de soufre, de sulfure d'hydrogène, de sélénium ou d'un composé de sélénium ; on peut nettoyer l'argent ainsi noirci, avec du caméléon minéral. Il se combine aussi au tellure. Le chlore, le brôme et l'iode se combinent directement avec l'argent, ce métal décompose tous les composés chlorurés et leur enlève le chlore ; cependant le chlore gazeux n'est absorbé que lentement par l'argent.

Le phosphore et l'arsenic s'unissent à l'argent lorsqu'on les fond avec ce métal ; on a remarqué que le phosphure d'argent; obtenu à l'aide de la chaleur blanche, laisse dégager par le refroidissement du phosphore qui vient brûler à l'air ; Pelletier en a conclu qu'à cette température l'argent absorbe plus de phosphore qu'à une chaleur moins élevée.

Il paraît qu'en fondant l'argent avec un mélange d'oxyde de silicium et de charbon, il se combine au silicium.

Lorsqu'on fond l'argent pur dans un creuset de terre en présence du charbon, il absorbe une certaine quantité de charbon, que l'on peut constater en le dissolvant dans de l'oxyde de nitryle étendu qui laisse un dépôt noir de charbon, mais en petite quantité.

On peut obtenir plusieurs carbures d'argent en décomposant par la chaleur certains sels d'argent formés par des acides organiques.

MM. Cahours et Gerhardt ont découvert un carbure d'argent représenté par la formule C,Ag, en chauffant le cuminate d'argent.

En calcinant le maléate ou l'aconitate d'argent dans un creuset couvert, Régnault a obtenu un autre carbure d'argent C^2,Ag.

Ces carbures sont noirs, légers, insipides, insolubles, infusibles ; lorsqu'on les chauffe à l'air ils se décomposent en oxyde de carbonyle et argent métallique.

§ 248. *Alliages d'argent.* — L'argent est un métal fort estimé, à cause

de sa grande blancheur, son bel éclat, la facilité de sa mise en œuvre et son peu d'altérabilité par les agents atmosphériques. Mais ce métal est trop mou pour être employé dans les arts; les objets fabriqués avec de l'argent pur s'usent assez rapidement; et c'est là un défaut capital surtout pour la monnaie. Pour donner plus de dureté à l'argent on lui allie une certaine quantité de cuivre; quoique cet alliage soit toujours bien blanc, il n'en est pas moins vrai que le cuivre enlève à l'argent cette blancheur remarquable que possède l'argent pur. Aussi pour les objets de luxe a-t-on cherché à leur rendre cet éclat en leur enlevant le cuivre sur une couche très-mince de leur surface; à cet effet on leur fait subir l'opération appelée *blanchiment*, et qui consiste à les chauffer au rouge sombre, le cuivre s'oxyde à la surface; on enlève l'oxyde ainsi formé en plongeant l'objet dans de l'eau aiguisée d'oxyde de sulfuryle ou de nitryle; puis on le polit.

Les alliages d'argent et de cuivre employés pour les monnaies, l'orfévrerie et la bijouterie sont réglés par la loi. Aux termes de la loi du 5 juin 1832, cinq grammes d'argent, au titre de 900/1000 (900 d'argent fin et 1000 de cuivre), constituent, en Belgique, l'unité monétaire connue sous le nom de franc. Les expériences de Cavendish et d'Hatchett, ont démontré que le titre de 9/10 se rapproche beaucoup de celui qui donne à l'argent le plus de dureté. Ce titre présente en outre l'avantage d'être en harmonie avec notre système de numération décimale, et de simplifier, par conséquent, les calculs d'alliage et de titre. La loi accorde une tolérance de 3/1000 au-dessus ou au-dessous du titre légal.

Pour les objets d'orfévrerie et de bijouterie, le titre varie; il est de 950/1000 avec une tolérance de 5/1000 pour la grosse bijouterie.

Le titre de la petite bijouterie et des objets d'ornements est de 800/1000 avec une tolérance de 5/1000.

La soudure des pièces d'argenterie se fait avec un alliage composé de 667 d'argent, 233 de cuivre et 100 de zinc.

VII. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 249. Nous rangeons dans cette série; l'or, le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium et le ruthénium.

Les métaux de cette série sont rares, ils sont caractérisés par leur faible affinité pour les métaux négatifs, aussi les rencontre-t-on dans la nature à l'état natif et non à l'état de combinaison; très-souvent on les trouve mélangés ensemble.

Ces métaux sont en général très-malléables et très-ductiles; ils ont une assez forte tenacité, et une densité très-grande.

Ils exigent pour se fondre une température élevée, quelques-uns

même comme le platine, l'iridium, le rhodium et le ruthénium sont infusibles aux feux de nos forges.

Ils ne sont oxydés par l'air à aucune température, c'est cette grande inaltérabilité qui en fait des métaux très-précieux. Un seul paraît faire exception, c'est l'osmium qui brûle lorsqu'on le chauffe au contact de l'air.

Ces métaux résistent à l'action du soufre, mais le chlore peut les altérer.

Ils résistent à l'action des oxydes négatifs; leur seul dissolvant est l'eau régale (composé formé d'un mélange d'oxyde de nitryle et de chlorure d'hydrogène).

Leur peu d'affinité pour les autres corps fait que leurs composés sont très-peu stables, quelques-uns sont même composés par la lumière.

OR. = Au,Au.

§ 250. Nous représentons sa molécule par Au,Au.

Poids atomique. — Nous admettons que le premier oxyde d'or est composé comme toutes les bases analogues des métaux de cette série, de 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'or. Il est formé de :

Or	96,09
Oxygène . . .	3,91
	100,00.

$$96,09 : 3,91 = x : 16$$

$$x = 393,41.$$

Poids atomique de l'or $\frac{1}{2}$ x = 196,70.

§ 251. *Préparation.* — L'or existe dans la nature à l'état métallique, on n'a qu'à soumettre au lavage les sables qui le contiennent.

Pour obtenir de l'or pur, on dissout la monnaie d'or dans une eau régale formée de 1 partie d'oxyde de nitryle marquant 20° Beaumé et 4 parties de chlorure d'hydrogène : on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide. On reprend par l'eau et on filtre pour séparer le chlorure d'argent qui pourrait s'y trouver ; alors on verse dans la liqueur un excès de chlorure d'antimonicum en dissolution dans un mélange d'eau et de chlorure d'hydrogène : il se forme une double décomposition avec le chlorure d'auricum, et on obtient après quelques heures, surtout si l'on chauffe légèrement, de l'or métallique qui se précipite et du chlorure de chlorantimonyle $Cl^3,SbCl^2$ qui reste en solution.

Nous supposons qu'il se produit d'abord un chlorure multiple d'antimonicum et d'auricum $Cl^4\begin{cases}Sb\\Au\end{cases}$ qui se dédouble ensuite en chlorure de chlorantimonyle et chlorure d'aurosum (Cl,Au), lequel se décompose lui-même en chlore qui se dégage et or qui se précipite :

$$Cl^6\left\{\begin{matrix}Sb\\Au\end{matrix}\right. + Cl^6\left\{\begin{matrix}Sb\\Au\end{matrix}\right. = 2\,Cl^3,SbCl^2 + \frac{Cl,Cl}{Au,Au}$$

Chlorure de chloranlimonyle.

On filtre et on lave l'or, d'abord avec du chlorure d'hydrogène, puis avec de l'eau distillée. Alors on le fond dans un creuset de terre avec un peu de nitre et de borax.

§ 252. *Propriétés physiques.* — L'or est un métal d'une belle couleur jaune, qui peut prendre un grand éclat; réduit en feuilles très-minces il paraît vert par transmission et rouge par réflexion. L'or précipité de ses dissolutions salines, se présente sous forme d'une poudre brune qui prend facilement, sous le brunissoir, l'éclat métallique et la couleur caractéristique de l'or malléable.

L'or peut cristalliser par fusion et refroidissement lent, il prend alors la forme de pyramides quadrangulaires ou d'octaèdres. L'or est moins dur que l'argent, presqu'aussi mou que le plomb; c'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux, on peut le laminer en feuilles de 1/10000 de millimètre d'épaisseur, 0,05 grammes d'or peuvent être étirés en un fil de $162^m,419$. L'or est très-tenace, un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous une charge minimum de 68 kilogrammes; il est moins tenace que le cuivre, le fer, le platine et l'argent.

La densité de l'or qui a été fondu est de 19,258; par l'ecrouissage elle devient 19,367.

L'or se fond à 1200° du thermomètre à air, et lorsqu'il est fondu il paraît vert; il se contracte plus que les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. Ce métal est fixe à la température de nos fourneaux, mais il se volatilise à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou bien lorsqu'on le soumet à l'action d'une forte batterie électrique. L'or peut se souder sans fusion comme le fer.

L'or très-divisé devient incandescent quand on le chauffe à 50° dans un courant d'hydrogène. La poudre d'or, précipitée des dissolutions salines de ce métal, forme, quand on la comprime avec une presse hydraulique, une masse que l'on peut forger, laminer et étirer.

L'or est insipide, inodore, il n'est pas vénéneux.

Propriétés chimiques. — L'oxygène, l'air et le soufre n'ont pas d'action sur l'or à aucune température. On connaît une combinaison de l'or avec le tellure. Le chlore et le brôme s'y combinent même à froid; l'or se dissout dans l'eau de chlore à l'état de chlorure, mais l'iode n'a qu'une action faible sur lui. L'or ne se combine pas directement au cyanogène. Le phosphore et l'arsenic se combinent à ce métal à l'aide de la chaleur, ils le rendent cassant.

§ 253. *Alliages d'or.* — La belle couleur jaune de l'or, son grand éclat, son inaltérabilité et sa rareté, lui ont toujours assigné une très-grande valeur. Mais l'or étant un métal peu dur, ne peut être employé à l'état de pureté pour fabriquer les monnaies, les médailles et les bijoux. Des monnaies en or pur se déformeraient rapidement et leur empreinte serait peu durable. Pour donner plus de dureté à l'or, on lui allie du cuivre, celui-ci possède, en outre, la propriété d'en rehausser la couleur et de le rendre plus fusible; mais il diminue sa malléabilité et sa ductilité. La présence d'une très-petite quantité de plomb, dans l'alliage monétaire, le rend très-cassant.

Les monnaies d'or sont au titre de 900/1000 avec une tolérance de 2/1000 soit au-dessus, soit au-dessous du titre légal. Ainsi, les monnaies comprises entre 898/1000 et 902/1000 ont un titre legal.

Les médailles contiennent plus d'or que les monnaies, elles sont au titre de 916/1000 avec la même tolérance.

Pour la bijouterie, il existe trois titres légaux avec une tolérance de 3/1000, ce sont les titres de 750/1000, 840/1000 et 920/1000; les deux derniers sont peu employés.

La soudure est un alliage formé de 5 parties d'or et 1 partie de cuivre, on l'appelle *or rouge;* quelquefois on y ajoute un peu d'argent; ainsi l'or à 750/1000 est soudé, en général, avec un alliage de 4 parties d'or, 1 de cuivre et 1 d'argent.

Amalgame d'or. — L'or se combine très-facilement au mercure, même à la température ordinaire; une lame d'or blanchit quand on l'expose aux émanations mercurielles même très-faibles. L'or en écailles ou *poudre d'or*, employé en peinture, s'obtient en alliant 1 partie d'or avec 8 de mercure et en chassant ce dernier par la distillation. Tous les amalgames d'or laissent un résidu d'or quand on les chauffe au rouge vif.

Alliages d'or et d'argent. — La densité de ces alliages est à peu près la moyenne des densités des métaux qui les constituent. Quand on abandonne ces alliages fondus à un refroidissement très-lent, ils éprouvent une espèce de liquation. Ces alliages sont plus fusibles que l'or; ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent.

Ces alliages sont très-employés par les orfèvres et sont appelés *or jaune, or pâle, or vert, électrum.* L'or vert qui est l'alliage le plus employé est formé de 70 parties d'or et 30 d'argent. L'électrum se compose de 4 parties d'or, et 1 d'argent. Le *vermeil* est de l'argent doré.

PLATINE. = Pl,Pl.

§ 254. Nous représentons sa molécule par Pl,Pl.

Poids atomique — Nous considérons le premier oxyde de platine formé, comme le premier oxyde de l'or, de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal. Il est formé de .

Platine	92,49
Oxygène	7,51
	100,00.

$$92,49 : 7,51 = x : 16$$
$$x = 197,06.$$

Poids atomique du platine $1/2\ x = 98,53$.

§ 255. *Etat naturel.* — Le peu d'affinité que possède le platine pour les autres corps, est cause que l'on ne rencontre pas le platine en combinaison dans la nature : on le trouve à l'état natif dans les mines d'argent de la Sibérie, de la Colombie et de l'Amérique du sud, sous forme de petites paillettes grises ; le platine y est allié avec les métaux de la série platinique.

Préparation. — Pour extraire le platine, on lave d'abord le minérai pour enlever les sables ; on le traite alors par le chlorure d'hydrogène ; puis par de l'eau régale affaiblie qui dissout l'or.

On le traite alors par de l'eau régale concentrée qui dissout le platine et les autres métaux de cette série qui restent. On filtre et on verse dans la liqueur du chlorure d'ammonium, il se produit un précipité de chlorure double de platinicum et d'ammonium que l'on recueille sur un filtre ; on le calcine et on obtient ainsi l'éponge de platine. Pour en faire du platine assez agrégé pour être forgé, on place l'éponge de platine dans un cylindre en laiton reposant sur une capsule en acier ; dans ce cylindre se meut un piston en acier au moyen duquel on comprime fortement le métal chauffé au rouge.

Ainsi obtenu, le platine contient du palladium, de l'iridium, du rhodium, de l'osmium et du ruthénium. Pour le purifier, on le dissout dans une eau régale étendue de 2 à 3 fois son volume d'eau, qui dissout tous les métaux excepté l'iridium en grande partie, et l'osmium. On filtre et on verse dans la liqueur du chlorure de potassium qui y produit un précipité de chlorure double de platinicum et de potassium mélangé d'un peu de chlorure de potassium, et d'iridium. On mélange ce précipité avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium et on chauffe dans un creuset de terre, il se produit du chlorure de potassium et du platine métallique, tandis que l'iridium reste à l'état d'oxyde. On traite par l'eau chaude qui dissout le chlorure de potassium, puis on traite le résidu par de l'eau régale affaiblie qui dissout le platine et laisse là l'oxydo d'iridium. On filtre, on verse dans la liqueur du chlorure d'ammonium, et l'on continue comme il vient d'être dit plus haut.

Propriétés physiques. — Le platine se présente sous différents aspects connus sous les noms de *platine forgé*, *éponge de platine*, *noir de platine*; nous allons les examiner chacun en particulier.

1°. *Platine forgé.* — Le platine forgé est presque aussi blanc que l'argent, il peut prendre un très-beau poli, il est inodore, insipide.

Le platine pur est très-malléable et très-ductile, mais ces propriétés sont singulièrement altérées par la présence d'une petite quantité de matières étrangères. Il a presque la même tenacité que le fer, mais le platine du commerce renferme toujours de petites quantités d'iridium qui altèrent sa tenacité ; un fil de platine de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 124 kilog.

Lorsque le platine est pur, il est plus mou que l'argent; mais la moindre quantité d'iridium le rend plus dur que l'argent et le cuivre, mais moins que le fer ; l'iridium le rend aussi plus élastique.

Le platine est le moins dilatable de tous les métaux, de 0° à 100° sa dilatation linéaire est de 1/167. La densité du platine forgé varie entre 21,17 et 21,53.

Le platine est infusible aux feux les plus violents de nos forges; cependant il se fond à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou bien entre les charbons qui terminent les fils conducteurs d'une forte pile électrique. A la chaleur rouge blanc, le platine se ramollit, et se laisse forger, souder et travailler comme le fer. Il paraît volatil à une température excessivement élevée.

2°. — *Eponge de platine.* — Le platine qui n'a pas été forgé possède une couleur gris cendré; il est terne, sans éclat, il est poreux, spongieux, de là son nom de *platine spongieux;* mais il acquiert de l'éclat par le frottement. On l'obtient en calcinant le chlorure double de platinicum et d'ammonium.

3°. — *Noir de platine.* — Lorsque le platine est précipité de ses dissolutions salines, il se présente sous la forme d'une poudre noire tâchant les doigts et qu'on a appelée *noir de platine*. On l'obtient en dissolvant du chlorure de platinicum dans une dissolution concentrée de potasse; on fait bouillir, on verse peu à peu de l'alcool dans la liqueur chaude, et on agite constamment jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. Il se dégage de l'oxyde de carbonyle et le platine se précipite sous forme d'une poudre noire que l'on fait bouillir successivement d'abord avec de l'alcool, puis avec du chlorure d'hydrogène, ensuite avec de la potasse, et en dernier lieu avec de l'eau.

L'éponge de platine et le noir de platine possèdent la propriété d'absorber les gaz comme le fait le charbon de bois, avec dégagement de chaleur ; c'est ainsi que le noir de platine peut absorber jusqu'à 745 fois

son volume de gaz hydrogène.

Nous avons vu que le platine peut, par son simple contact et sans subir aucune altération, déterminer certaines combinaisons chimiques. Cette propriété paraît surtout résider dans le noir de platine; puis vient en second lieu le platine spongieux, et enfin le platine forgé mais à une haute température. Ainsi, nous avons vu l'hydrogène et l'oxygène se combiner au contact du platine très-divisé; un fil do platine que l'on plonge dans un mélange de ces deux corps devient incandescent et opère la combinaison des deux gaz. Nous verrons encore d'autres exemples de ce genre par la suite.

Berzélius a donné à la force particulièro et inconnue jusqu'à présent, qui peut ainsi déterminer les combinaisons, le nom de *force catalytique.*

Mais on donne une autre explication plus rationnelle de ce phénomène; le platine très-divisé et l'éponge de platine, en condensant les gaz dans leurs pores, amènent les molécules dans la sphère d'activité de la force d'affinité et déterminent leur combinaison. En effet, nous verrons certains corps poreux, la pierre-ponce par exemple, opérer aussi des combinaisons.

Le noir de platine perd ses propriétés catalytiques par son exposition prolongée à l'air libre, ou lorsqu'on le chauffe au rouge. On les lui rend en le faisant bouillir avec de l'oxyde de nitryle ou de l'ammoniaque, puis en le lavant et en le séchant ensuite.

Le platine forgé ne possède pas ces propriétés catalytiques à la température ordinaire, mais il les acquiert lorsqu'on le chauffe vers 200°.

Propriétés chimiques. — L'oxygène et l'air n'ont d'action sur le platine à aucune températuro. Le soufre n'exerce qu'une action faible sur le platine forgé, mais il se combine à l'éponge de platine à l'aide de la chaleur. Le chlore est absorbé par le platine, mais lentement; le brôme, l'iode et le cyanogène ne s'y combinent pas directement. Le phosphoro et l'arsenic attaquent faiblement le platine forgé, mais à l'aide de la chaleur ils se combinent au platine spongieux pour donner des composés très-fusibles et cassants; en outre, lorsqu'on brûle dans un creuset de platine une matière organique contenant du phosphore, comme le cerveau, il se produit, par la réduction de l'oxyde de phosphoryle, du phosphure de platine qui est très-fusible, et le creuset est percé en quelques instants.

D'après Boussingault, le carbone agit sur le platine. Si l'on chauffe un creuset de platine sur une lampe à alcool et si le courant d'air n'est pas suffisant pour brûler tout le charbon de l'alcool, le creuset est attaqué par celui-ci et noircit.

D'après le même, si l'on chauffe un mélange de platine, d'oxyde de

silicium et de charbon, il se forme un siliciure de platine et un dégagement d'oxyde de carbonyle. C'est ce qui explique pourquoi les creusets de platine sont attaqués lorsqu'on les chauffe directement sur le charbon, dont la cendre renferme toujours de l'oxyde de silicium ; pour les préserver du contact du charbon, on doit les placer dans un autre creuset.

Le platine est aussi attaqué par la potasse, la soude et la lithine, par l'oxyde de sulfuryle et de potassium $O^2\begin{cases}SO^2\\K\\H\end{cases}$, par un mélange de nitre et de potasse et par un grand nombre d'oxydes à une haute température.

Le platine s'allie avec presque tous les métaux, et s'amalgame avec le mercure, mais ses alliages ne sont pas employés.

Le platine est le métal le plus propre à la confection des creusets, à cause de son inaltérabilité par presque tous les composés chimiques ; cependant il faudra, d'après ce que nous venons de voir, prendre, pour les chauffer, certaines précautions que voici :

1°. Ne pas y traiter un mélange qui puisse dégager du chlore ou du brôme.

2°. Ne pas y fondre du nitre ou des alcalis caustiques.

3°. Ne pas y calciner un mélange qui puisse laisser pour résidu du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine ou un métal positif.

4°. Se garder d'élever la température au rouge blanc, lorsqu'on y calcine un oxyde positif réductible par la chaleur.

5°. Le préserver du contact du charbon et de ses cendres.

OSMIUM. = Os,Os.

§ 256. Nous représentons sa molécule par Os,Os.

Nous considérons le premier oxyde d'osmium formé, comme l'oxyde d'or et de platine, de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal ; sa composition est :

Osmium	92,56
Oxygène	7,44
	100,00.

$$92,56 : 7,44 = x : 16$$
$$x = 199,06.$$

Poids atomique de l'osmium $1/2\ x = 99,53$.

On l'obtient en calcinant le chlorure double d'osmium et d'ammonium ; c'est un métal d'un gris métallique ressemblant au platine ; sa densité est de 10 environ.

L'osmium est assez malléable, cependant il peut être réduit en poudre par la percussion.

L'osmium est infusible et fixe comme le platine. Lorsqu'il est précipité récemment de ses dissolutions, il brûle dans l'oxygène à la température ordinaire; s'il est agrégé, il exige pour s'enflammer une température de 100°.

D'après Berzélius, on peut reconnaitre des traces d'osmium dans une substance en introduisant celle-ci, placée sur une lame de platine, dans la flamme de l'alcool, la flamme devient plus vive et il se dégage des vapeurs d'un oxyde d'osmium volatil, d'une odeur pénétrante caractéristique. L'osmium se combine au chlore, lorsqu'on le chauffe dans un courant de ce gaz à une température peu élevée.

IRIDIUM. = Ir,Ir.

§ 257. Molécule = Ir,Ir.

Le premier oxyde d'iridium est composé de 1 atome d'oxygène et 2 atomes de métal ; il renferme :

Iridium	92,49
Oxygène. . . .	7,51
	100,00.

$$92,49 : 7,51 = x : 16$$
$$x = 197,05.$$

Poids atomique 1/2 x = 98,52.

On obtient l'iridium par la calcination du chlorure double d'iridium et d'ammonium; ainsi obtenu il ressemble au platine spongieux, mais, par le frottement sur un corps dur, il acquiert l'éclat métallique; sa densité ne dépasse pas 16; cependant il est probable que la densité de l'iridium compacte est au moins aussi élevée que celle du platine, car on trouve, dans la nature, un alliage d'iridium et de platine, ne renfermant que 20 pour cent de platine, et dont la densité est 22,3.

L'iridium n'est ni ductile, ni malléable; il est fixe et infusible aux feux les plus violents; il est plus réfractaire encore que le platine.

Il est inaltérable par les agents chimiques même à l'aide de la chaleur. Il s'allie avec la plupart des métaux et surtout avec l'osmium. Lorsqu'on chauffe au rouge naissant de l'iridium en poudre fine dans un courant de chlore, il s'y combine; mais, au rouge cerise, le chlorure formé se décompose en chlore et iridium.

PALLADIUM. = Pd,Pd.

§ 258. Molécule = Pd,Pd.



Il existe un oxyde de palladium formé de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes de palladium, composé de :

Palladium . . .	86,93
Oxygène	13,07
	100,00.

$$86{,}93 : 13{,}07 = x : 16$$
$$x = 106{,}42.$$

Poids atomique du palladium $1/2\, x = 53{,}21$.

Pour préparer le palladium, on dissout le minérai dans l'eau régale, puis on plonge une lame de zinc dans la dissolution; il se produit un précipité noir renfermant du palladium, du rhodium, du platine, de l'iridium, de l'or, du plomb et du cuivre. On traite ce dépôt par l'oxyde de nitryle étendu qui dissout le cuivre et le plomb; on filtre, on dissout le résidu dans l'eau régale, on neutralise la dissolution avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium ; alors on y verse du cyanure de mercuricum qui précipite du cyanure de palladosum que l'on recueille. On en retire le palladium par la calcination.

Le palladium est d'un blanc presque semblable à l'argent; sa densité est de 11,8. Il commence à se fondre à la plus haute température du feu de forge; il se laisse forger et souder à la chaleur blanche. C'est un métal malléable qu'on réduit facilement en feuilles minces et en fils.

Il s'oxyde légèrement quand on le chauffe au contact de l'air, mais, à une chaleur plus forte, l'oxyde est décomposé : il est oxydé par un mélange de nitre et de potasse à la chaleur rouge.

Le palladium se combine directement au soufre, au chlore, au phosphore et à l'arsenic, c'est le métal qui a le plus d'affinité pour le cyanogène. Il se combine à un assez grand nombre de métaux.

Le palladium se trouve depuis quelque temps dans le commerce, c'est un produit accessoire du traitement de certains minérais d'or du Brésil. Le palladium allié à 1/10 d'argent est employé par les dentistes. C'est un métal presqu'aussi blanc que l'argent, mais qui a, sur lui, l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses.

RHODIUM. = Rh,Rh.

§ 259. Molécule = Rh,Rh.

L'oxyde de rhodium est formé de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes de métal : il contient :

Rhodium	86 71
Oxygène	13,29
	100,00.

86,71 : 13,29 = x : 16
x = 104,40.

Poids atomique du rhodium 1/2 x = 52,20.

Le rhodium est un métal d'un blanc grisâtre, d'une densité de 10,64. Il est très-dur, c'est, après l'iridium, le moins fusible de tous les métaux; il est moins malléable et moins ductile que le platine. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais, à la chaleur rouge, il s'oxyde. Il est aussi oxydé à la chaleur rouge par un mélange de nitre et de potasse.

On rencontre le rhodium dans la nature en alliage avec le platine, le palladium, etc. On dissout le minérai de platine dans l'eau régale, on précipite le platine par le chlorure d'ammonium et le palladium par le cyanure de mercuricum. On neutralise la liqueur filtrée par de l'oxyde de carbonyle et de sodium, puis on y ajoute du chlorure d'hydrogène pour détruire l'excès de cyanure de mercuricum qui est transformé en chlorure, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'alcool. Tout se dissout sauf le chlorure multiple de rhodium et de sodium. On réduit ce composé par un courant d'hydrogène à la chaleur rouge, il reste du rhodium qu'on lave à grande eau.

RUTHÉNIUM = Ru,Ru.

§ 260. Molécule = Ru,Ru.

Son premier oxyde renferme :

Ruthénium	86,59
Oxygène	13,41
	100,00.

Comme le premier oxyde des métaux de cette série, nous le considérons formé de 1 atome d'oxygène et de 2 atomes de métal. On a donc :

86,59 : 13,41 = x : 16
x = 103,40.

Poids atomique du ruthénium 1/2 x = 51,70.

On rencontre le ruthénium dans les minérais de platine. On le retire surtout de l'osmiure d'iridium qui en renferme 5 à 6 pour cent ; on pulvérise ce composé, on le mélange avec la moitié de son poids de chlorure de sodium et on le chauffe au rouge dans un tube de porcelaine dans lequel on fait passer un courant de chlore humide. On reprend la masse refroidie par l'eau. On verse dans la solution quelques gouttes d'ammoniaque et on chauffe légèrement, il se précipite de l'oxyde de ruthénicum d'un rouge brun, mélangé d'un peu d'oxyde d'osmium. On lave le précipité et on le fait bouillir avec de l'oxyde de nitryle dans une cornue en verre, l'oxyde d'osmium se transforme en un autre oxyde

d'osmium volatil. On calcine le résidu pendant une heure dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse caustique et de nitre; on reprend la masse par l'eau distillée froide, et privée d'air par l'ébullition. On laisse reposer pendant plusieurs heures dans un flacon fermé, on filtre et on neutralise la liqueur par de l'oxyde de nitryle; il se précipite de l'oxyde de ruthénicum noir qu'on lave et que l'on réduit à l'état métallique par un courant d'hydrogène.

Le ruthénium ressemble beaucoup à l'iridium; comme lui, il est cassant, très-réfractaire; sa densité est de 8,6. A la chaleur rouge il s'oxyde, mais à une température plus élevée cet oxyde est ensuite décomposé.

DES RADICAUX COMPOSÉS.

§ 261. Nous avons dit au § 81 que nous rangions dans les dérivés du type hydrogène, tous les corps que les chimistes appellent corps simples, et qui constituent ceux que nous avons désignés sous le nom de *radicaux simples*. Nous rangeons aussi parmi ces dérivés, toute la série des radicaux composés, tels que les radicaux *nitryle*, *sulfuryle*, etc. Ces radicaux se comportent en effet, dans les doubles décompositions, comme s'ils n'étaient formés que d'une seule substance, et ils pourraient être représentés par un symbole quelconque tout comme les radicaux simples. La molécule des radicaux composés est formulée comme celle des radicaux simples, en la faisant dériver de 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène, suivant qu'ils sont monatomiques, biatomiques ou triatomiques. Exemples :

a. *Radical monatomique.*

Nitryle = AzO^4,AzO^4 dérivant de H,H.

b. *Radical biatomique.*

Sulfuryle = SO^2,SO^2 dérivant de H^2,H^2.

c. *Radical triatomique.*

Phosphoryle = PhO,PhO dérivant de H^3,H^3.

Ainsi donc, nous dirons, en général, que l'on fait dériver du type hydrogène, tous les radicaux. L'étude des radicaux composés formera la seconde partie des dérivés du type hydrogène.

Nous croyons le moment venu de faire ressortir encore quelques considérations qui nous prouvent que les principes typiques reposent sur une base bien plus rationnelle, bien plus solide que les principes dualistiques. Les dualistes donnent le nom de corps simples à tous les

corps dont on n'a pu, jusqu'aujourd'hui, extraire qu'une seule substance. Ils partent ensuite de la série des corps simples, pour construire tout l'édifice de leurs composés binaires, édifice qui croulera certainement le jour où l'on viendra à trouver que l'oxygène, par exemple, qui en est la fondation, est un corps complexe. Les belles expériences de M. Schœnbein, que nous allons relater, nous montrent que ce jour n'est peut être pas bien éloigné.

Nous avons déjà dit au § 125 que l'oxygène se transformait complètement, lorsqu'on faisait passser dans ce gaz une série d'étincelles électriques, et que le nouveau corps obtenu, auquel on a donné le nom d'*ozone,* possédait des propriétés oxydantes bien plus puissantes que l'oxygène. On produit encore de l'ozone :

1°. Lorsqu'on fait passer de l'air humide dans un tube de verre de 1 mètre de longueur, dans lequel on a placé du phosphore ; une partie de l'oxygène se combine au phosphore, et l'autre se transforme en ozone.

2°. Lorsqu'on place de l'oxyde de sulfuryle dans un matras et lorsqu'on y fait tomber du suroxyde de baryum en petits morceaux, il se dégage de l'ozone.

On a d'abord considéré l'ozone comme un état allotropique de l'oxygène, mais M. Schœnbein a découvert, par la suite, un autre corps auquel il a donné le nom d'*antozone* et qui, par sa combinaison avec l'ozone, produit l'oxygène. Voici comment il a établi l'existence de l'antozone :

Lorsqu'on mélange intimement du suroxyde de baryum $\left(O\left\{\begin{matrix}BaO\\Ba\end{matrix}\right.\right)$ et de l'oxyde d'argent $\left(O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.\right)$, et qu'on ajoute de l'eau, il se produit un vif dégagement d'oxygène, il reste de l'oxyde de baryum $\left(O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.\right)$ et de l'argent métallique. Si l'on admet que le suroxyde de baryum est formé d'oxyde de baryum et d'ozone, et que l'oxyde d'argent renferme de l'antozone, le dégagement d'oxygène s'explique en disant que l'antozone de l'oxyde d'argent s'empare de l'ozone de suroxyde de baryum, pour former de l'oxygène.

Si l'on ajoute, à du chlorure d'hydrogène, un mélange de 5 parties de suroxyde de baryum et de 2 parties de suroxyde de manganèse $\left(O\left\{\begin{matrix}MnO\\Mn\end{matrix}\right.\right)$, on obtient encore un dégagement d'oxygène et il reste de l'oxyde de baryum et de l'oxyde de manganosum $\left(O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right.\right)$. On explique ce phénomène, en admettant que le suroxyde de manganèse est com-

posé d'oxyde de manganosum et d'antozone, et que ce dernier s'empare de l'ozone du suroxyde de baryum pour former de l'oxygène.

Ces expériences sembleraient prouver que l'oxygène est formé de deux parties constituantes, l'une constituant le principe actif et qui est l'ozone, l'autre serait l'antozone. On constate la présence de l'ozone, au moyen du papier ozonostatique ; c'est du papier ordinaire trempé dans de l'amidon et dans une solution d'iodure de potassium, l'ozone met l'iode en liberté et le papier bleuit.

Les expériences de M. Plucker de Bonne ont démontré que l'azote pouvait aussi se modifier.

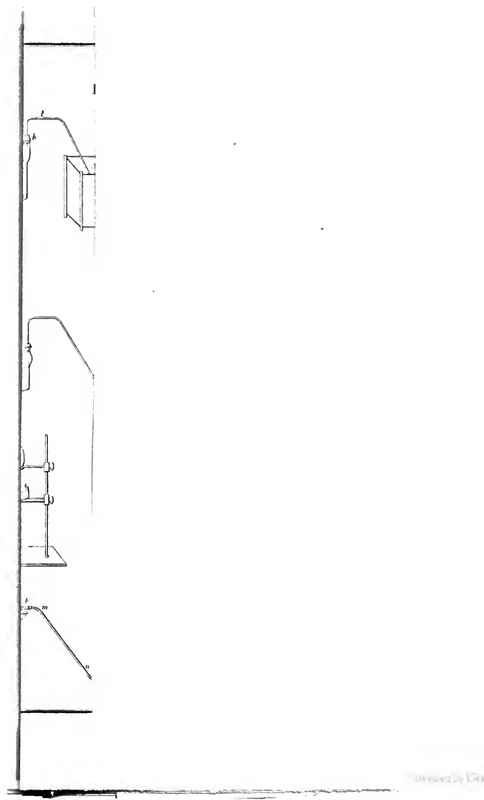
L'oxygène n'étant pas un corps simple, on peut avancer que le soufre, le sélénium et le tellure sont aussi complexes. L'azote entraîne nécessairement avec lui le phosphore et l'arsenic. Il y a toujours eu du doute à l'égard du chlore, du brôme et de l'iode, qui ont la plus grande analogie avec le cyanogène, corps composé. Mais, si tous ces corps ne sont pas simples, il est évident qu'ils se comportent comme tels dans les doubles décompositions, et que nous pouvons les considérer comme des radicaux, auxquels nous laissons le symbole admis par tous les chimistes, et qui peuvent se transporter d'un corps dans un autre par l'effet d'une double décomposition ; nous les assimilerons, par exemple, au cyanogène qui est représenté par le symbole Cy. = C,Az. Nous leur avons donné le nom de *radicaux simples*. Mais il ne faut pas se méprendre sur le sens que nous attachons au mot simple ; cela ne signifie pas que ces radicaux ne sont formés que d'une seule substance, car nous rangeons le cyanogène et l'ammonium parmi les radicaux simples ; nous entendons, par radicaux simples, les radicaux fondamentaux. Ces radicaux donnent, par leur réunion, les radicaux que nous avons nommés *radicaux composés ;* ils diffèrent des radicaux simples en ce qu'ils peuvent, dans les doubles décompositions, se dédoubler et se transformer en d'autres radicaux simples ou composés.

On ne connaît que des radicaux composés négatifs que nous diviserons, comme les radicaux simples, en trois grandes classes, suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène :

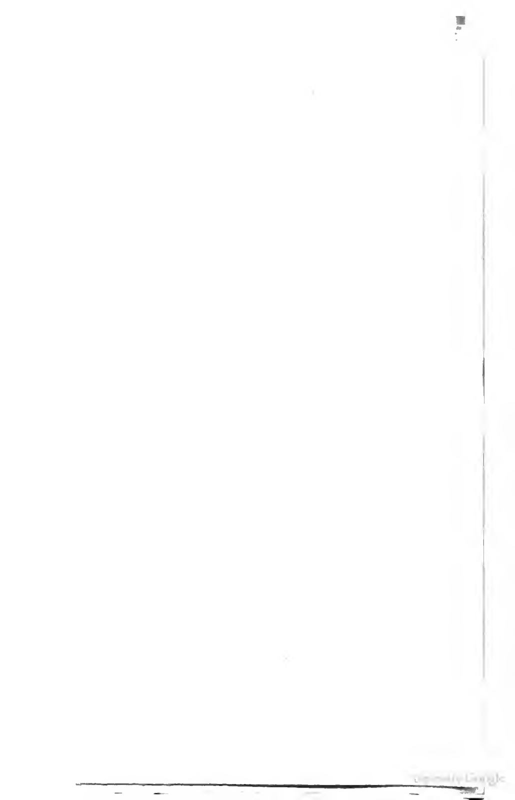
1. Les radicaux composés monatomiques.
2. Les radicaux composés biatomiques.
3. Les radicaux composés triatomiques.

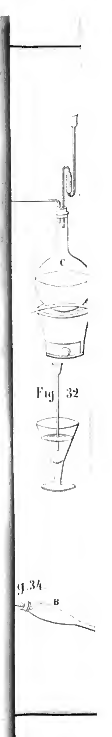
En se substituant à l'hydrogène du type eau, ces radicaux donnent des oxydes négatifs monobasiques, bibasiques et tribasiques.

Chacune de ces classes se subdivisent en séries homologues renfermant des radicaux composés semblables.



t
h
t
m
u




C
Fig. 32
g.34.
B

Tous les radicaux composés sont loin d'être connus, un petit nombre seulement a été isolé ; nous passerons cependant en revue les principaux radicaux inorganiques, afin d'assigner à chacun la place qu'il doit occuper dans chaque série.

Nous commencerons l'étude de chacune des séries, par la nomenclature des radicaux qu'elles comprennent. Nous réparerons ici un oubli que nous avons fait au paragraphe qui traite de la nomenclature des radicaux composés. Nous y avons dit que, si deux radicaux simples peuvent former plusieurs radicaux composés en s'unissant en plusieurs proportions, on les distingue l'un de l'autre en faisant précéder le nom du radical des particules, *sesqui*, *bi*, *tri*, etc, pour indiquer que le radical renferme 1 1/2, 2 et 3 fois autant de radical simple positif que le radical qui a servi de base. Nous ajouterons qu'on se sert aussi de la particule *per*, pour indiquer un radical composé qui renferme moins de radical simple positif que le radical type. Ainsi · le radical ClO^2 étant appelé *chloryle*, le radical ClO^3 sera dit *perchloryle*, parce qu'il renferme moins de chlore que le premier. Notons en passant que, par *radical positif* et *radical négatif*, nous entendons par là rapporter les radicaux simples à la série que nous avons exposée au § 82, et non à la série électro-chimique de Berzélius. Les radicaux composés se comportant, dans les réactions, comme les radicaux simples, il est évident qu'on devra représenter leur molécule de la même manière, c'est-à-dire par leur formule double.

Qu'il nous soit permis, avant d'aller plus avant, de répondre à quelques observations qui nous ont été faites à la suite de la publication de la première partie de notre ouvrage. On nous a reproché d'avoir abandonné complètement la nomenclature dualistique, surtout en ce qui concerne les sels, parce que, nous a-t-on dit, il est toujours dangereux d'apporter une perturbation quelconque dans les noms chimiques. Ce reproche est peu fondé, car il n'eut pas été logique d'adopter, à une théorie nouvelle, une nomenclature basée sur des principes que nous n'admettons plus.

On nous a aussi reproché d'avoir adopté exclusivement la double décomposition comme forme de nos réactions, et comme base dans la construction de nos formules, tandis que certaines réactions devraient être considérées plutôt comme des substitutions que comme des doubles décompositions. Nous dirons que nous avons exposé, dans les notions préliminaires, les idées de Gerhardt sans commentaires, mais que nous nous proposons de traiter, d'une manière plus approfondie, ces principes ainsi que d'autres sujets à la fin de notre ouvrage ; donc nous nous abstiendrons de toute discussion pour le moment. Seulement, afin de pouvoir plus

tard établir des comparaisons, dorénavant nous exposerons d'abord nos formules par doubles décompositions, puis nous écrirons, s'il y a lieu, ces mêmes réactions au moyen de substitutions telles qu'elles sont admises par les chimistes.

1. *RADICAUX COMPOSÉS MONATOMIQUES.*

§ 262. Ces radicaux se substituent à 1 atome d'hydrogène dans les différents types, pour former des oxydes et des sulfures négatifs monobasiques, et des chlorures négatifs monatomiques. Nous les diviserons en deux séries :

A. La série nitrique.

B. La série chlorique.

A. SÉRIE NITRIQUE.

§ 263. La série nitrique comprend 3 radicaux composés bien connus et représentés par les formules Az^2O ; AzO et AzO^2.

Nomenclature. — Nous appelerons *nitryle* le radical AzO^2 ; alors le radical AzO, qui renferme 2 fois autant d'azote que ce dernier, sera nommé *binitryle;* le troisième, qui en contient 4 fois autant, recevra le nom de *tétranitryle.* Par leur substitution à l'hydrogène du type eau, ces radicaux donnent les oxydes négatifs de la série nitrique.

TÉTRANITRYLE = Az^2O, Az^2O.

§ 264. Les chimistes le nomment : *protoxyde d'azote, oxyde azoteux.* On peut déterminer sa composition d'une manière bien simple. On introduit un volume déterminé de gaz dans une cloche placée sur le mercure, et portant à sa partie supérieure un renflement recourbé (fig. 37) dans lequel on a placé un morceau de potassium que l'on chauffe légèrement. L'oxygène du tétranitryle est absorbé par le potassium et il reste de l'azote. Si l'on mesure la quantité de ce dernier, on lui trouve le même volume que celui du tétranitryle que l'on avait introduit dans la cloche ; on en conclut que 1 volume de tétranitryle contient 1 volume d'azote. Or :

1 volume de tétranitryle pèse	1,527
1 » d'azote »	0,972

L'oxygène contenu dans un volume de tétranitryle pèsera 0,555.

Comme cette quantité est la moitié de la densité de l'oxygène, on en déduit que 2 volumes de tétranitryle renferment 2 volumes d'azote et 1 volume d'oxygène.

2 volumes d'azote pèsent	. . . . .	1,944
1 volume d'oxygène pèse	. . . . .	1,104
		3,048.

Pour avoir la composition en centièmes, on posera les proportions :

$$3,048 : 1,944 = 100 : x;\ x = 63,77$$
$$3,048 : 1,104 = 100 : y;\ y = 36,23$$

Le tetranitryle est donc formé de :

Azote	. . . . .	63,77
Oxygène	. . . .	36,23
		100,00.

§ 265. *Préparation*. — On introduit de l'oxyde de nitryle et d'ammonium dans une petite cornue en verre (fig. 38) à laquelle on a adapté un tube de dégagement, et que l'on chauffe légèrement. Le sel se fond d'abord, entre en ébullition et se décompose en tétranitryle et en eau qui se dégagent, de sorte qu'après l'opération il ne reste rien dans la cornue :

$$O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases} = Az^2O,Az^2O + 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}.$$

On recueille le gaz sur le mercure ou sur de l'eau tenant en dissolution du sel marin, qui dissout moins de gaz que l'eau pure. Il faut avoir soin de chauffer modéremment avec une lampe à alcool pour éviter un dégagement de gaz trop rapide et même une explosion.

On peut obtenir le tétranitryle liquéfié au moyen d'un tubo recourbé (fig. 39). On place en *a* ce qu'il faut pour produire le gaz, puis on ferme le tube. On introduit l'extrémité *b* dans un mélango frigorifique ; le gaz, se trouvant emprisonné, se liquéfie par la pression.

On peut encore obtenir du tétranitryle, en attaquant le zinc par de l'oxyde de nitryle étendu de 8 parties d'eau ; il se dégage un mélange de tétranitryle et de binitryle ; mais, si on laisse ce mélange gazeux séjourner pendant quelque temps avec de la limaille de zinc ou de fer humide, le binitryle se décompose et se transforme en tétranitryle en oxydant le métal. Nous reviendrons sur cetto réaction, dans l'action de l'oxyde do nitryle sur les métaux positifs.

§ 266. *Propriétés physiques*. — Le tétranitryle est un gaz incolore ; il n'est pas permanent, car lorsqu'on le soumet à une pression de 35 atmosphères, il se liquéfie et donne un liquide incolore, très-mobile, qui réfracte la lumière plus que tous les autres corps connus ; il bout à — 88°. Il absorbe, pour se volatiliser, une quantité de chaleur telle qu'il peut produire des froids de 100° en dessous de 0°. Ainsi, quelques gouttes que l'on verse dans de l'eau ou sur du mercure, suffisent pour les congeler ; il

produit sur la peau une brûlure très-vive. Soumis à un froid de 100° en dessous de 0°, le tétranitryle se solidifie et prend l'aspect d'une neige blanche.

La densité du tétranitryle est de 1,527, 1 litre de ce gaz pèse 1,976 grammes ; l'eau en dissout la moitié de son volume, et acquiert une saveur douce et une légère odeur.

Propriétés organo-leptiques. — Le tétranitryle est inodore, il possède une saveur sucrée. Le tétranitryle n'est pas tout-à-fait impropre à la vie, les animaux peuvent y vivre pendant quelque temps ; mais comme il contient plus d'oxygène que l'air atmosphérique, la respiration y est beaucoup plus active, et après un temps assez prolongé il peut occasionner la mort. Lorsqu'il est respiré par l'homme, il se dissout dans le sang, lui donne une couleur purpurine, il produit une espèce d'ivresse accompagnée de sensations agréables ; de là le nom de *gaz hilariant* qu'on lui a donné.

Propriétés chimiques. — Le tétranitryle est décomposé par une température élevée en azote et en nitryle.

$$Az^2O,Az^2O \;+\; Az^2O,Az^2O \;=\; AzO^2,AzO^2 \;+\; 3\,Az,Az.$$

L'oxygène et l'air n'ont aucune action sur ce corps. Mais il abandonne facilement son oxygène à tous les corps qui en sont avides. Ainsi : un mélange de tétranitryle et d'hydrogène détonne sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique, et on obtient de l'eau et de l'azote. Par une première double décomposition, l'oxygène s'échange contre son équivalent d'hydrogène pour former de l'eau et de l'ammoniaque :

$$Az^2O,Az^2O \;+\; 8\,H,H \;=\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; 4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Mais les 4 molécules d'ammoniaque, aussitôt formées, échangent leur hydrogène contre l'azote de 3 molécules de tétranitryle, et on obtient de l'eau et de l'azote :

$$4\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \;+\; 3\,Az^2O,Az^2O \;=\; 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; 8\,Az,Az.$$

Cette réaction s'écrit ordinairement par une substitution de l'hydrogène à l'azote du tétranitryle :

$$Az^2O + H^2 = OH^2 + Az^2$$

Nous croyons la double décomposition plus rationnelle et plus exacte. La production de l'ammoniaque ne peut être contestée ; et si, comme cela a lieu pour le binitryle, la réaction pouvait aussi avoir lieu à froid sous l'influence catalytique du platine, il est probable que le résultat serait également de l'eau et de l'ammoniaque. Quant à la possibilité de

la seconde double décomposition, elle est prouvée par le fait que, par l'étincelle électrique ou par la chaleur, un mélange d'ammoniaque et de tétranitryle donne lieu à de l'eau et de l'azote.

Le gaz tétranitryle entretient la combustion ; un charbon incandescent y brûle avec un éclat aussi vif que dans l'oxygène. Le soufre faiblement enflammé s'y éteint, mais s'il est enflammé sur une grande surface, il brûle avec une grande vivacité. Le phosphore brûle dans ce gaz avec une flamme très-brillante ; mais on ne peut l'y allumer, même lorsqu'on l'y touche avec un corps chauffé au rouge, à moins que le gaz ne contienne de l'air. Le tétranitryle se comporte donc comme l'air atmosphérique, la combustion y est plus vive parce qu'il renferme plus d'oxygène; seulement, dans l'air, l'oxygène et l'azote ne sont que mélangés, tandis que dans le tétranitryle ils sont combinés, c'est pourquoi il faut une température plus élevée pour le décomposer. Ainsi donc, tous les corps avides d'oxygène, tels que le carbone, le soufre, le phosphore, le potassium, décomposent le tétranitryle, mais à l'aide d'une chaleur assez élevée.

BINITRYLE = AzO,AzO.

§ 267. Les chimistes le nomment : *deutoxyde* ou *bioxyde d'azote, oxyde azotique.*

On a déterminé sa composition de la même manière que celle du tétranitryle, en le chauffant avec un corps avide d'oxygène comme le potassium. On a trouvé ainsi que 2 volumes de binitryle renferment un volume d'azote. Or :

2 volumes de binitryle pèsent	2,078
1 volume d'azote pèse	0,972
Différence	1,106.

La différence 1,106 est la densité de l'oxygène; on en conclut donc que 2 volumes de binitryle sont formés par un volume d'azote et 1 volume d'oxygène. D'après cela, on pourra calculer sa composition en centièmes :

$$2{,}078 : 0{,}972 = 100 : x \qquad x = 46.66$$
$$2{,}078 : 1{,}106 = 100 : y \qquad y = 53{,}34$$

Azote	46,66
Oxygène	53,34
	100,00.

On peut encore déterminer la composition de ce gaz ainsi que celle du tétranitryle au moyen de l'eudiomètre de Volta, en opérant comme nous l'avons fait pour déterminer la composition de l'air atmosphérique. Soit :

V le volume de gaz et d'hydrogène introduit dans l'appareil.

V' le volume restant.

V — V' sera le volume du gaz disparu et qui s'est transformé en eau composée de 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène. Donc :

$\frac{V - V'}{3}$ sera la quantité d'oxygène et $V - \frac{V - V'}{3}$ la quantité d'azote.

§ 268. *Préparation.* — On obtient le binitryle en attaquant du mercure ou du cuivre par de l'oxyde de nitryle étendu d'eau.

On introduit de la tournure de cuivre dans un flacon à deux tubulures A (fig. 40), et on la recouvre d'eau. A l'une des tubulures on adapte un tube de dégagement, à l'autre on adapte un tube de sûreté par lequel on verse l'oxyde de nitryle. On recueille le gaz sur la cuve à eau. La réaction a lieu à froid, et il faut avoir soin d'éviter que la température ne s'élève.

Nous expliquerons cette réaction plus tard, lorsque nous parlerons de l'action de l'oxyde de nitryle sur les métaux positifs.

§ 269. *Propriétés physiques.* — Le binitryle est un gaz incolore, qui n'a pu être liquéfié par les pressions les plus fortes. Sa densité est de 1,0392 ; 1 litre de ce gaz pèse 1,314 grammes. Il n'entretient pas la vie. Son odeur et sa saveur n'ont pu être déterminées, parcequ'aussitôt qu'il arrive au contact de l'air il est décomposé.

Propriétés chimiques. — L'étincelle électrique le décompose en oxyde de nitryle et azote.

$$5\,AzO,AzO \quad + \quad 5\,AzO,AzO \quad = \quad 4\,O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} \quad + \quad 6\,Az,Az.$$

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en azote et nitryle.

$$AzO,AzO + AzO,AzO = Az,Az + \underset{\text{Nitryle.}}{AzO^2,AzO^2}.$$

Aussitôt que le binitryle arrive au contact de l'air, il en absorbe de l'oxygène pour se transformer en nitryle qui se dégage sous forme de vapeurs rutilantes :

$$2\,AzO,AzO + 2\,O,O = 2\,AzO^2,AzO^2.$$

Lorsqu'on mélange ce gaz avec un volume égal d'hydrogène, il s'enflamme par l'étincelle électrique, et brûle avec une flamme verte en donnant de l'eau et de l'azote. Nous expliquons cette réaction par 2 doubles décompositions successives. La première double décomposition donne lieu à de l'eau et à de l'ammoniaque :

$$2\,AzO,AzO \quad + \quad 10\,H,H \quad = \quad 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad + \quad 4\,Az\underset{\text{Ammoniaque.}}{\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}}$$

Mais l'ammoniaque, en présence de 3 molécules de binitryle, échange immédiatement son azote contre de l'oxygène pour former de l'eau et de l'azote :

$$4\ Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 3\ AzO,AzO = 6\ O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 5\ Az,Az.$$

Mais par l'influence catalytique du platine, ce mélange donne seulement de l'ammoniaque et de l'eau.

Ce fait nous dispense de tout commentaire au sujet des doubles décompositions que nous venons d'énoncer, et il est une preuve de la possibilité de la formation de l'ammoniaque, lequel ne peut subsister en présence du binitryle, lorsqu'on fait agir la chaleur ou l'électricité.

Le gaz binitryle est décomposé par tous les corps avides d'oxygène, mais il faut l'aide d'une température assez élevée. Ainsi, le phosphore peut être fondu dans ce gaz sans prendre feu; mais s'il est enflammé, il continue à y brûler avec un éclat aussi vif que dans l'oxygène pur, parcequ'alors la température est assez élevée pour décomposer le gaz. Le soufre enflammé s'y éteint; un charbon allumé y brûle avec vivacité.

Le binitryle est absorbé par les sels de ferrosum en dissolution qu'il colore en brun foncé, en les transformant en sels de ferricum. On emploie cette réaction pour séparer le binitryle des autres gaz; il se dégage de l'azote.

L'eau privée d'air, en dissout 1/18 de son volume.

Le binitryle se dissout dans l'oxyde de nitryle; les deux composés se décomposent réciproquement pour former du nitryle.

$$2\ AzO,AzO + 4\ O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} = 6\ AzO^2,AzO^2.$$

Le nitryle, étant rouge brun, colorera la liqueur en brun plus ou moins foncé suivant la quantité qui se formera. L'oxyde de nitryle est d'autant plus stable qu'il contient plus d'eau, par conséquent, il se formera d'autant moins de nitryle que l'oxyde de nitryle est plus dilué, et si la quantité d'eau est suffisante, il restera incolore et ne sera plus décomposé. On pourra donc, en employant des liqueurs plus ou moins concentrées, obtenir des couleurs très-variables. Pour faire cette expérience, on place dans un flacon A, les matières nécessaires pour préparer le gaz (fig. 41), et on le fait communiquer avec une série de flacons renfermant de l'oxyde de nitryle de densités différentes. Les deux premiers contiennent de l'oxyde de nitryle concentré, le troisième de l'oxyde d'une densité de 1,45; le quatrième de l'oxyde d'une densité de 1,35; le cinquième de l'oxyde d'une densité de 1,25; enfin le sixième renferme de l'oxyde d'une densité de 1,10.

Les deux premiers se coloreront en brun, le troisième en jaune, le quatrième en vert, le cinquième en bleu et le sixième reste incolore.

NITRYLE. $= AzO^2,AzO^2$.

§ 270. Ce composé est appelé généralement *acide hypoazotique*.

Ce composé se dédouble en présence des oxydes positifs pour former, d'une part de l'oxyde de nitryle et du métal, et de l'autre de l'oxyde de binitryle et du même métal :

$$AzO^2,AzO^2 + O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\M\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO\\M\end{matrix}\right.$$

Oxyde positif. sel de nitryle. sel de binitryle.

On détermine la composition du nitryle, en faisant passer sa vapeur sur un poids déterminé de cuivre chauffé au rouge dans un tube. Le cuivre absorbe l'oxygène et l'azote se dégage ; l'augmentation de poids du cuivre indique la quantité d'oxygène, on recueille l'azote et on en détermine le volume d'après lequel on en calcule le poids. On a trouvé ainsi que le nitryle est formé de :

1 volume d'azote
2 volumes d'oxygène

constituant 2 volumes de vapeurs de nitryle ; ou bien en centièmes :

Azote	30,43
Oxygène . . .	69,57
	100,00.

§ 271. *Préparation.* — On chauffe, dans une cornue en verre recouverte d'une couche d'argile, de l'oxyde de nitryle et de plomb bien désséché. Les vapeurs se rendent, par un tube effilé *t* (fig. 42) dans un récipient plongé dans un mélange réfrigérent où elles se condensent. L'appareil doit être bien desséché :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right. = AzO^2,AzO^2 + O\left\{\begin{matrix}PbO\\Pb\end{matrix}\right.$$

Oxyde de nitryle et de plomb. suroxyde de plomb.

§ 272. *Propriétés physiques.* — A la température ordinaire, le nitryle est liquide; mais, à 9° en dessous de 0°, il est solide et cristallise sous forme de prismes blancs transparents; une fois qu'il a été fondu, il ne peut plus reprendre la forme solide, même à 17° en dessous de 0°.

Le nitryle possède une couleur qui varie avec la température; ainsi : à la température ordinaire il est rouge foncé, à 0° il est jaune orangé, à 10° en dessous de zéro il devient jaune clair, enfin il est incolore à 22° en dessous de zéro. Il bout à 22° et répand des vapeurs d'une belle couleur rouge éclatant ; la densité de sa vapeur est 1,72, d'après Régnault.

Le nitryle possède une odeur très-forte, une saveur corrosive; comme l'oxyde de nitryle il jaunit la peau et les matières organiques.

Propriétés chimiques. — Le nitryle n'est décomposé qu'à une haute température ; c'est pourquoi nous verrons que tous les oxydes négatifs du groupe nitrique, par leur décomposition au moyen de la chaleur, donnent d'abord du nitryle.

C'est un oxydant très-énergique, il oxyde le soufre, le phosphore, il transforme l'oxyde de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle comme nous le verrons plus tard.

Au contact de l'eau, il se décompose en oxyde de nitryle et en oxyde de binitryle ; il se comporte donc avec elle, comme avec les oxydes positifs :

$$AzO^2,AzO^2 \quad + \quad O\begin{cases}H\\H\end{cases} \quad = \quad O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} \quad + \quad O\begin{cases}AzO\\H\end{cases}$$

Oxyde de nitryle. — Oxyde de binitryle.

Nous trouvons ici l'explication du phénomène que nous avons énoncé au § 269; nous y avons vu que le binitryle se dissout dans l'oxyde de nitryle en proportions variables avec le degré de concentration de ce dernier, la liqueur se colore par le nitryle qui se forme. Comme celui-ci est décomposé par l'eau, il s'ensuit que si l'oxyde de nitryle est très-dilué, il n'est plus coloré parce que le nitryle, qui produit la coloration, est dédoublé par l'eau.

B. SÉRIE CHLORIQUE.

§ 273. La série chlorique renferme les radicaux qui, par leur substitution à l'hydrogène de l'eau, donnent les oxydes négatifs de la série chlorique, ce sont :

Le *chloryle* = ClO^2	L'*iodyle* = IoO^2	Le *bromyle* = BrO^2
Le *perchloryle* = ClO^3	Le *periodyle* = IoO^3	
Le *bichloryle* = ClO		

Le *Chloryle* seul a été isolé.

Nomenclature. — Nous pouvons admettre, pour ces radicaux, deux nomenclatures différentes. Si nous appelons *chloryle* le radical le plus oxygéné ClO^3, le radical ClO^2 devra se nommer *sesquichloryle*, et le radical ClO *trichloryle*, parce que ClO^2 renferme 1 1/2 fois et ClO 3 fois autant de chlore que le radical ClO^3.

Nous pouvons aussi appeler *chloryle* le radical ClO^2 et alors nous devons nommer *perchloryle* le radical ClO^3, et *bichloryle* le radical ClO. Nous adopterons cette dernière nomenclature, afin de nous écarter le moins possible des noms admis par les chimistes.

CHLORYLE = ClO^2,ClO^2.

§ 274. Les chimistes le nomment *acide hypochlorique*.

Sa composition a été déterminée par le procédé suivant, qui est dû à Guay-Lussac. Il consiste à faire communiquer un petit tube de verre, dans lequel on produit du chloryle, avec un autre tube de verre presque capillaire *tt* (fig. 43) dans lequel on a soufflé une série de boules *a*, *b*, etc. On chauffe le tube capillaire en A de manière à décomposer rapidement le gaz en chlore et oxygène, ces derniers gaz se rendent dans les boules. Au moyen d'une lime, on coupe la boule *a* la plus éloignée et on la porte immédiatement dans une dissolution d'oxyde de potassium qui absorbe le chlore. On mesure l'oxygène restant dans un tube gradué ; en retranchant son volume de celui de la boule, on obtient le volume du chlore. Comme vérification, on peut répéter l'essai sur chacune des boules. Il a trouvé ainsi que le chloryle était formé de :

Chlore	1 volume
Oxygène. . . .	2 volumes.
1 volume de chlore pèse	2,4400
2 volumes d'oxygène pèsent . . .	2,2114
Chloryle	4,6514.

Pour avoir la composition en centièmes, on posera les proportions :

$4,6514 : 2,44 = 100 : x \qquad x = 52,56$

$4,6514 : 2,2114 = 100 : y \qquad y = 47,44.$

Donc le chloryle renferme :

Chlore	52,56
Oxygène	47,44
	100,00.

D'après Milton ce composé se dédouble en présence des oxydes positifs, et on obtient un mélange de sel de chloryle et de sel de bichloryle :

$$ClO^2,ClO^2 + O\begin{cases}M\\M\end{cases} = O\begin{cases}ClO^2\\M\end{cases} + O\begin{cases}ClO\\M.\end{cases}$$

§ 275. *Préparation.* — On obtient le chloryle en chauffant un mélange d'oxyde de sulfuryle et d'oxyde de chloryle et de potassium en petits fragments ; il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de potassium, du chloryle et de l'eau :

$$2\,O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} + \frac{ClO^2,ClO^2}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de chloryle et de potassium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	chloryle plus eau.

Cette préparation est dangereuse parceque la moindre élévation de température peut faire détoner le gaz.

On introduit les substances dans un tube A (fig. 44) fermé à une extrémité, à l'extrémité ouverte on adapte un tube de dégagement que l'on fait communiquer avec un récipient R plongé dans un mélange frigorifique. On plonge le tube A dans un bain marie que l'on chauffe légèrement avec une lampe à alcool. Il faut avoir soin de ne pas enfoncer le tube dans le bain au-delà du niveau occupé par le mélange, car le gaz pourrait faire explosion.

§ 276. *Propriétés.* — Le chloryle est un liquide d'un beau rouge foncé, qui bout à 20° en donnant un gaz d'une odeur désagréable rappelant celle du chlore. A un froid considérable, il peut se solidifier en une masse orangée. Sa densité est de 2,315. Ce composé est très-peu stable, à 75° il se décompose avec explosion en se transformant en chlore et oxygène ; la lumière même produit cette décomposition ; le chloryle liquide détone souvent avec violence à 20°.

Il détruit les couleurs végétales. A 4° l'eau en dissout 20 fois son volume. Il est décomposé avec explosion par le phosphore, le soufre et le chlorure d'hydrogène.

II. RADICAUX COMPOSÉS BIATOMIQUES.

§ 277. Ces radicaux sont l'équivalent de 2 atomes d'hydrogène, ils se substituent à l'hydrogène des différents types pour former des composés négatifs biatomiques. Nous les diviserons en 4 séries qui sont :

A. La *série sulfurique.*
B. La *série carbonique.*
C. La *série ferrique.*
D. La *série stannique.*

A. SÉRIE SULFURIQUE.

§ 278. La série sulfurique comprend les radicaux qui, par leur substitution à l'hydrogène des types, donnent les oxydes négatifs et les chlorures négatifs biatomiques de la série sulfurique. Ce sont les radicaux :

Sulfuryle . . .	SO^2.	*Chlorosulfuryle* . . .	SCl^4.
Bisulfuryle. . .	SO.	*Chlorobisulfuryle* . .	SCl^2.
Sélényle . . .	SeO^2.		
Bisélényle . . .	SeO.		
Telluryle . . .	TeO^2.		
Bitelluryle. . .	TeO.		

Aucun de ces radicaux n'a été isolé.

B. SÉRIE CARBONIQUE.

§ 279. Nous rangeons dans cette série les radicaux qui, par leur substitution à l'hydrogène des types, donnent les oxydes, sulfures et chlorures négatifs biatomiques de la série carbonique. Ce sont les radicaux :

Carbonyle . . . CO,CO. *Chlorocarbonyle* . . CCl^2,CCl^2.
Sulfocarbonyle . . CS.CS.

Le premier et le troisième ont été isolés.

CARBONYLE = CO,CO.

§ 280. *Synonymie. — Oxyde de carbone, oxyde carbonique.*

La composition de l'oxyde de carbonyle ayant été déterminée, il sera facile de déterminer celle du carbonyle. On introduira, dans l'eudiomètre, un volume déterminé de ce gaz et un volume d'oxygène supérieur à celui qui est nécessaire pour le transformer en oxyde de carbonyle ; puis on y fait passer une étincelle électrique. On absorbera, l'oxyde de carbonyle formé, par la potasse, et on mesurera la quantité d'oxygène restant ; par différence, on aura le volume d'oxygène absorbé. On a trouvé ainsi que un volume de carbonyle absorbe un demi volume d'oxygène pour se transformer en oxyde de carbonyle ; et comme un volume de ce dernier contient un volume d'oxygène, on en déduit que un volume de carbonyle renferme un demi volume d'oxygène, ce qui correspond à la composition :

Carbone . . .	1 volume vapeurs de carbone ou	57,14
Oxygène . . .	1 volume . . . . . . »	42,86
	2 volumes	100,00

et à la formule CO.

§ 281. *Préparation.* — Le carbonyle se produit dans beaucoup de circonstances :

1°. Lorsqu'on réduit par le charbon un oxyde d'un métal positif appartenant à l'une des cinq premières séries.

2°. Chaque fois que du charbon brûle dans un espace où l'air n'a pas un libre accès.

3°. Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbonyle successivement à travers trois tubes *a, b, c*, (fig. 45) chauffés au rouge et renfermant du charbon :

$$O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + C,C = 2\ CO,CO$$

4° On le prépare ordinairement en chauffant dans un ballon en verre de l'oxyde d'oxalyle (acide oxalique) avec 5 à 6 fois son poids d'oxyde de sulfuryle concentré (fig. 46).

L'oxyde de sulfuryle ne prend pas part à la réaction, il enlève l'eau à l'oxyde d'oxalyle; et comme ce dernier ne peut exister anhydre, il se décompose, aussitôt qu'il est déshydraté, en oxyde de carbonyle et carbonyle.

$$O^2\begin{cases}C^2O^2\\C^2O^2\end{cases} + O^2\begin{cases}C^2O^2\\C^2O^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + 2\,CO,CO$$

Oxyde d'oxalyle. Oxyde de carbonyle.

On enlève l'oxyde de carbonyle en faisant passer le gaz dans un flacon laveur renfermant une dissolution de potasse caustique.

§ 282. *Propriétés physiques.* — Le carbonyle est un gaz incolore, inodore, insipide, que le froid et la pression n'ont pu liquéfier. Il est plus léger que l'air, sa densité est égale à 0,967. Il est très-peu soluble dans l'eau, car 100 volumes de ce liquide n'en dissolvent que 6 volumes. Le gaz carbonyle est très-délétère, 1/100 dans l'air suffit pour tuer un oiseau. Ce gaz se forme chaque fois que du charbon brûle sans recevoir assez d'oxygène pour le transformer en oxyde de carbonyle, c'est lui qui se dégage des calorifères, il produit des maux de tête, des vertiges.

Le carbonyle est indécomposable par la chaleur.

Propriétés chimiques. — Le carbonyle possède une grande affinité pour l'oxygène, il s'y combine à une température élevée et brûle alors avec une flamme bleue, peu éclairante, en se transformant en oxyde de carbonyle :

$$2\,CO,CO + 2\,O,O = 2\,O^2\begin{cases}CO\\CO.\end{cases}$$

L'étincelle électrique produit aussi cette combinaison. Si l'on mélange du carbonyle avec une quantité d'oxygène moindre que celle qui est nécessaire pour le transformer en oxyde de carbonyle, et si l'on fait passer une étincelle électrique dans le mélange, on remarque que tout l'oxygène n'a pas été absorbé, et qu'on peut encore enflammer plusieurs fois le mélange par une série d'étincelles. Le platine spongieux peut aussi opérer cette combinaison à la température ordinaire.

Le carbonyle peut être réduit par l'hydrogène ; d'après Berzélius, si l'on fait passer un mélange de carbonyle et d'hydrogène à travers un tube chauffé au rouge blanc, il se dépose du charbon sur les parois du tube.

Le carbonyle est décomposé par le chlore ; si l'on expose aux rayons solaires un mélange à volumes égaux des deux gaz, on obtient un gaz incolore, d'une odeur suffocante, qui a pour formule Cl^2,CO, c'est donc du *chlorure de carbonyle ;* il est appelé par les chimistes *acide chloroxicarbonique*. Sa densité est de 3,438. Ce gaz est décomposé par



l'eau, et il se forme du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de carbonyle :

$$2\,Cl^2,CO \;+\; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; 4\,Cl,H \;+\; O^2\begin{cases}CO\\CO.\end{cases}$$

Le chlorure de carbonyle fait la double décomposition avec les oxydes positifs pour former des chlorures et des sels de carbonyle :

$$Cl^2,CO \;+\; 2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} \;=\; 2\,Cl,M \;+\; O^2\begin{cases}CO\\M^2.\end{cases}$$

Avec les métaux positifs, il donne des chlorures et du carbonyle.

Les autres métaux négatifs ne font éprouver aucune altération au carbonyle. Le carbonyle réduit un grand nombre d'oxydes positifs à l'aide de la chaleur ; il s'empare de leur oxygène pour se transformer en oxyde de carbonyle et il reste le métal. C'est lui qui réduit le minérai de fer dans le haut-fourneau. Il décompose aussi un grand nombre de sels oxygénés ; ainsi, en chauffant de l'oxyde de sulfuryle et de calcium dans un courant de carbonyle, il se produit de l'oxyde de carbonyle et du sulfure de calcium :

$$2\,CO,CO \;+\; O^2\begin{cases}SO^2\\Ca^2\end{cases} \;=\; 2\,O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} \;+\; S\begin{cases}Ca\\Ca.\end{cases}$$

CHLOROCARBONYLE $=$ CCl^2,CCl^2.

§ 283. *Synonymie.* — Protochlorure de carbone, Chloréthose. Il est composé de :

Carbone, . . .	14,47
Chlore, . . .	85,53
	100,00

ou 1 atome de carbone et 2 atomes de chlore.

D'après Régnault, on le prépare en versant peu à peu une dissolution alcoolique de chlorure de chlorobicarbonyle (Cl^2,CCl) dans une solution alcoolique de sulfure de potassium hydraté saturée de sulfure d'hydrogène. On chauffe doucement, il se produit un dégagement de sulfure d'hydrogène et il se précipite du chlorure de potassium. Lorsque l'effervescence a cessé, on filtre et on distille, ensuite on mélange le produit avec plusieurs fois son volume d'eau qui en précipite le chlorocarbonyle. Pour le purifier on le redistille avec du sulfure de potassium hydraté :

$$4\,Cl^2,CCl \;+\; 4\,S\begin{cases}K\\H\end{cases} \;=\; \frac{2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}}{S,S} \;+\; \frac{4\,Cl^2,C}{4\,Cl,K}$$

Le chlorocarbonyle est un liquide incolore que le froid ne solidifie pas, sa densité est de 1,5. Il bout à 120°, la densité de sa vapeur est

5,724. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool, l'éther et les huiles. Il est décomposé par plusieurs métaux, notamment l'hydrogène, à une température peu élevée, en chlore et chlorure de chlorocarbonyle. Si on l'expose à la lumière dans du chlore et sous une couche d'eau, le chlore décompose l'eau, en donnant du chlorure d'hydrogène et de l'oxygène qui réagit sur le chlorocarbonyle pour former de l'oxyde de chloracétyle (acide chloracétique) :

$$4\,Cl^2,C \;+\; \frac{O,O}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} \;=\; 2\,O\left\{\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right. \;+\; 2\,Cl,H$$

Oxyde de chloracétyle.

Le chlore réagit en même temps sur le chlorocarbonyle pour former du chlorure de chlorocarbonyle :

$$2\,Cl^2,C + 2\,Cl,Cl = 2\,Cl^2,CCl^2.$$

Le chlorocarbonyle se combine aussi au brôme pour former du brômure de chlorocarbonyle :

$$2\,Cl^2,C + 2\,Br,Br = 2\,Br^2,CCl^2.$$

Le chlorocarbonyle n'est pas attaqué par l'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle.

C. SÉRIE FERRIQUE.

§ 284. Nous rangeons dans cette série, les radicaux composés par les radicaux simples positifs de la série ferrique. Ce sont les radicaux :

Molybdyle = MoO^2,Mo^2O^2	*Sulfomolybdyle* = Mo^2S^2,Mo^2S^2	*Chloromolybdyle* = Mo^2Cl^4,Mo^2Cl^4
Tungstyle = Tg^2O^2,Tg^2O^2	*Sulfotungstyle* = Tg^2S^2,Tg^2S^2	*Chlorotungstyle* = Tg^2Cl^4,Tg^2Cl^4
Vanadyle = Vd^2O^2,Vd^2O^2	*Sulfovanadyle* = Vd^2S^2,Vd^2S^2	*Chlorovanadyle* = Vd^2Cl^4,Vd_2Cl^4
Chrômyle = Cr^2O^2,Cr^2O^2	*Sulfochrômyle* = Cr^2S^2,Cr^2S^2	
Perchrômyle = Cr^4O^6,Cr^4O^6		
Manganyle = Mn^2O^2,Mn^2O^2		
Permanganyle = Mn^4O^6,Mn^4O^6		*Chloropermanganyle* = = Mn^4Cl^{12},Mn^4Cl^{12}
Férryle = Fe^2O^2,Fe^2O^2	*Sulfoferryle* — Fe^2S^2,Fe^2S^2	

Nomenclature. — Nous pouvons prendre deux points de départ pour la nomenclature de ces radicaux. Par exemple, le manganèse et l'oxygène

forment deux radicaux Mn^4O^6 et Mn^2O^3 ; si nous appelons le premier *manganyle*, le second devra s'appeler *sesquimanganyle* et par analogie nous devrions dire *sesquichrómyle*, *sesquimolybdyle*, etc. Nous pouvons aussi partir du radical Mn^2O^2 que nous appelons *manganyle*, et alors le radical Mn^4O^6 sera nommé *permanganyle*. C'est cette dernière dénomination que nous admettons, afin de nous écarter le moins possible des noms admis par tous les chimistes. Nous dirons donc aussi *molybdyle*, *tungstyle*, etc. Les radicaux sulfurés et chlorurés correspondants seront donc appelés : *sulfomolybdyle*, *sulfotungstyle*. etc., *chloromolybdyle*, *chlorotungstyle*, etc.

On n'est pas encore bien fixé sur l'existence de ces radicaux. Nous ferons cependant certaines réserves à l'égard des bioxydes de molybdène, de vanadium et de tungstène (Mo^2O^2; Vd^2O^2 : Tg^2O^2). Le dernier est complètement indifférent, il ne fait la double décomposition ni avec les oxydes négatifs, ni avec les oxydes positifs, et pourrait être considéré comme un radical. Les deux derniers donnent des sels, mais qui n'ont pas encore été bien étudiés, et qui pourrait bien être formés par des oxydes provenant d'une transformation de ces bioxydes. En attendant des études plus approfondies de ces composés, nous leur laisserons la place qui leur a été assignée par les chimistes, dans les oxydes positifs. Nous garderons la même réserve pour les sulfures et les chlorures correspondants à ces oxydes.

Nous ne pouvons en dire autant de l'oxyde de manganèse Mn^2O^2 que les chimistes classent parmi les suroxydes. Il est bien établi que ce composé indifférent ne se comporte pas, dans les réactions, de la même manière que les suroxydes proprement dits, tels que les suroxydes de baryum Ba^2O^2, de calcium Ca^2O^2, etc, En effet, lorsqu'on traite ces derniers par le chlorure d hydrogène à une basse température, il se produit un chlorure et de l'eau oxygénée :

$$O \begin{cases} BaO \\ Ba \end{cases} + 2\,Cl,H = 2\,Cl,Ba + O \begin{cases} HO \\ H \end{cases}$$

Le suroxyde de manganèse n'est attaqué, par le chlorure d'hydrogène, qu'à l'aide de la chaleur, et il se produit un chlorure et un dégagement de chlore (§ 104).

Nous avons vu aussi (§ 261) que le suroxyde de baryum, en présence de l'oxyde de sulfuryle, dégage de l'ozone ; tandis que, s'il est mélangé avec du suroxyde de manganèse, il dégage de l'oxygène. Le suroxyde de manganèse possède aussi une stabilité que ne possède aucun suroxyde. Un autre fait qui nous engage à le considérer comme étant le radical manganyle, c'est que, en présence de l'oxygène et d'une base puissante, il donne de l'oxyde de manganyle :

$$2\,Mn^2O^2 + \frac{2O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}{O,O} = 2O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Nous considérons aussi comme radical, l'oxyde de chrôme Cr_2O_2, le sulfure de fer indifférent Fe_2S_2, ainsi que les sulfures de cobalt et de nickel analogues à ce dernier et qui sont représentés par Co_2S_2 et Ni^2S^2.

MANGANYLE = Mn_2O_2,Mn_2O_2.

§ 285. *Synonymie.* — Peroxyde de manganèse, suroxyde de manganèse.

Composition. — On peut déterminer sa composition d'après la quantité d'oxygène qu'il dégage pour se transformer en oxyde de manganosum dont la composition est connue. Pour cela, on mélange du manganyle en poudre fine avec de l'eau aiguisée d'oxyde de sulfuryle et à laquelle on ajoute 2 1/2 parties d'oxyde d'oxalyle. Le manganyle perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde de manganosum qui se combine à l'oxyde de sulfuryle. L'oxygène, en présence de l'oxyde d'oxalyle, le transforme en oxyde de carbonyle qui se dégage et que l'on reçoit dans de l'eau de baryte. Il y produit un précipité d'oxyde de carbonyle et de baryum que l'on recueille et du poids duquel on déduit celui de l'oxyde de carbonyle. On sait combien l'oxyde d'oxalyle doit absorber d'oxygène pour se transformer en oxyde de carbonyle, on pourra donc en déduire la quantité d'oxygène abandonnée par le manganyle pour se transformer en oxyde de manganosum. Le manganyle est composé de :

Manganèse.	63,28
Oxygène	36,72
	100,00

Ce qui correspond à 2 atomes de manganèse et 2 atomes d'oxygène, c'est-à-dire à la formule Mn_2O_2.

§ 286. *Propriétés physiques* — Le manganyle se rencontre dans la nature, il constitue un minérai appelé *Pyrolusite.*

La pyrolusite cristallise en prisme rhombique, elle a une couleur gris d'acier, ou noir de fer, l'éclat métallique ; sa raclure est noire, elle est très-dure On la trouve, soit cristallisée, soit en mamelons ; on rencontre aussi des variétés compactes, grenues, terreuses On trouve aussi dans la nature un minérai que l'on appelle *Wad* et qui est un mélange de manganyle et d'eau ; il n'est jamais cristallisé, il est en masse lamellaire, à texture fibreuse ou écailleuse. Il est d'un brun métalloïde, sa poussière est brune ; sa densité est faible, elle est de 2,3 ;

ce minérai est assez tendre, il se laisse rayer par l'ongle. On rencontre ces minérais dans les terrains primitifs. Le manganyle naturel contient toujours une certaine quantité d'eau, c'est pourquoi il donne toujours de l'eau par la calcination.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur rouge obscure, il perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde de manganicum :

$$3\,Mn^2O^2,Mn^2O^2 + 3\,Mn^2O^2,Mn^2O^2 = 6\,O^3 \left\{ \begin{matrix} Mn^2 \\ Mn^2 \end{matrix} \right. + 3\,O,O$$

A une température plus élevée, ce dernier perd une nouvelle quantité d'oxygène pour devenir oxyde de manganicum et de manganosum $O_2 \left\{ \begin{matrix} Mn_2 \\ Mn. \end{matrix} \right.$

Propriétés chimiques. — Le manganyle est décomposé par les oxydes négatifs à l'aide de la chaleur, il perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde de manganosum qui se combine à l'acide pour former un sel de manganosum. Si l'on opère à froid, il perd moins d'oxygène et devient seulement oxyde de manganicum. Si l'on ajoute des substances organiques, telles que du sucre, de l'acide tartrique, de l'oxyde d'oxalyle, ces substances absorbent de l'oxygène au manganyle et celui-ci est transformé en oxyde de manganosum sans dégagement de gaz.

L'oxyde de nitryle n'attaque pas le manganyle, même à chaud, à moins que par l'addition de matières organique ; on obtient alors de l'oxyde nitryle et de manganosum $O \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ Mn \end{matrix} \right.$.

L'oxyde de sulfuryle concentré ne l'attaque pas à froid, mais à chaud, on obtient : de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum, de l'eau et un dégagement d'oxygène :

$$Mn_2O_2,Mn_2O_2 + 2O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. = 2\,O^2 \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Mn^2 \end{matrix} \right. + \frac{2\,O \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.}{O,O}$$

L'oxyde de sulfuryle étendu l'attaque aussi à l'aide de la chaleur, mais il faut y ajouter des substances organiques pour désoxygéner le manganyle.

L'oxyde d'oxalyle est décomposé par la manganyle, à l'aide de la chaleur. Le manganyle se transforme d'abord en oxyde de manganosum :

$$Mn^2O^2,Mn^2O^2 + Mn^2O^2,Mn^2O^2 = 4\,O \left\{ \begin{matrix} Mn \\ Mn \end{matrix} \right. + 2\,O,O$$

L'oxyde de manganosum se combine avec l'oxyde d'oxalyle pour former un sel :

$$2\,O^2\begin{cases}C^2O^2\\C^2O^2\end{cases} + 4\,O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} = 4\,O^2\begin{cases}C^2O^2\\Mn^2\end{cases}$$

L'oxygène se porte sur une autre portion de l'oxyde d'oxalyle pour former de l'oxyde de carbonyle qui se dégage :

$$2\,O_2\begin{cases}C^2O^2\\C^2O^2\end{cases} + 2\,O,O = 4\,O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}$$

Si l'on calcine du manganyle avec de la potasse ou de la soude, on obtient un mélange d'oxyde de manganicum et de sel de manganyle ; mais il faut le contact de l'air.

Le manganyle absorbe d'abord de l'oxygène pour se transformer en oxyde de manganyle :

$$2\,Mn^2\,O^2,\,Mn^2\,O^2 + 2\,O,\;O = 2O^2\begin{cases}Mn^2\,O^2\\Mn^2\,O^2\end{cases}$$

Ce dernier se combine à la potasse pour former un sel :

$$2\,O_2\begin{cases}Mn^2\,O^2\\Mn^2\,O^2\end{cases} + 4O\begin{cases}K\\K\end{cases} = 4O^2\begin{cases}Mn^2\,O^2\\K^2\end{cases}$$

Si l'on opère dans un atmosphère d'oxygène ou au contact d'un corps oxydant contenant de la potasse, tel que le nitre, alors tout le radical est transformé en oxyde de manganyle qui se combine à la potasse.

Le manganyle est employé dans les verreries pour décolorer les verres qui contiennent de l'oxyde de ferrosum, il transforme celui-ci en oxyde de ferricum qui donne un sel incolore.

§ 287. *Préparation.* — On peut préparer le manganyle artificiellement par plusieurs procédés :

1° — En chauffant, à une température non trop élevée, un mélange d'oxyde de manganicum et d'oxyde de chloryle et de potassium. Ce dernier est décomposé, par la chaleur, en chlorure de potassium et en oxygène qui transforme l'oxyde de manganicum en manganyle.

$$O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases} + O\begin{cases}ClO^2\\K\end{cases} = 2\,Cl,K + 3\,O,O$$

$$6\,O^3\begin{cases}Mn^2\\Mn^2\end{cases} + 3\,O,O = 6\,Mn^2O^2,Mn^2O^2$$

On reprend par l'eau qui dissout le chlorure de potassium.

2° On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de manganosum hydraté ou de l'oxyde de carbonyle et de manganosum. Dans une première double décomposition, on obtient du chlorure de manganosum et de l'oxyde de chlore et de manganosum :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Cl = 2\,Cl,Mn + 2\,O\left\{\begin{matrix}Cl\\Mn\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de chlore et de manganosum, en présence d'une autre molécule d'oxyde de manganosum donne, par une seconde double décomposition, une seconde molécule de chlorure de manganosum et du manganyle :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Cl\\Mn\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. = 2\,Cl,Mn + Mn^2O^2,Mn^2O^2$$

On explique ordinairement cette réaction en disant que le chlore s'empare d'une partie du manganèse, et on l'écrit :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. + Cl^2 = 2\,Cl,Mn + Mn^2O^2$$

Pour expliquer cette réaction, nous avons admis la formation d'un produit intermédiaire qui est l'oxyde de chlore et de manganosum. Or, on ne peut nous contester l'existence de ce produit, ni son mode de formation, car nous verrons que les sels de chlore se forment toujours dans des circonstances analogues, c'est-à-dire par l'action du chlore sur les bases puissantes (potasse, chaux, baryte, etc.) en présence de l'eau ; et l'oxyde de manganosum est une base forte.

3° D'après Mitscherlig, on peut préparer le manganyle hydraté en traitant à chaud, par les acides étendus, les sels de manganyle et les sels de permanganyle. Les acides éliminent l'oxyde de manganyle et l'oxyde de permanganyle de ces sels ; mais ces deux oxydes négatifs, ne pouvant exister à l'état isolé, se dédoublent aussitôt en manganyle et oxygène, comme nous le verrons plus tard.

4° On obtient encore ce radical hydraté, d'après Rammelsberg, en évaporant une dissolution d'oxyde de brômyle et de manganosum. Ce sel se dédouble en oxyde de manganosum et oxyde de brômyle.

$$O\left\{\begin{matrix}BrO^2\\Mn\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}BrO^2\\Mn\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}BrO^2\\BrO^2\end{matrix}\right.$$

Ce dernier est décomposé par la chaleur en brôme et oxygène :

$$O\left\{\begin{matrix}BrO^2\\BrO^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}BrO^2\\BrO^2\end{matrix}\right. = 2\,Br,Br + 5\,O,O$$

On pourrait donc écrire la réaction par une double décomposition :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}BrO_2\\Mn\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}BrO_2\\Mn\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. + \frac{2\,Br,Br}{5\,O,O}$$

L'oxygène à l'état naissant se porte sur l'oxyde de manganosum pour former du manganyle qui se précipite :

$$10\,O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right. + 5\,O,O = 5\ Mn_2O_2,Mn_2O_2$$

5° Le manganyle se produit encore lorsqu'on traite l'oxyde de manganicum et de manganosum $\left(O_2\left\{\begin{matrix}Mn_2\\Mn\end{matrix}\right.\right)$ par un corps oxydant, tel que l'oxyde de nitryle concentré. Ce dernier, par sa décomposition, fournit de l'oxygène à l'état naissant qui donne lieu à la formation du manganyle.

En un mot, le manganyle se forme chaque fois que l'on présente de l'oxygène à l'état naissant à un oxyde du manganèse.

SULFOFERRYLE $= Fe^2S^2,Fe^2S^2$.

§ 288. *Synonymie.* — Bisulfure de fer, persulfure de fer, pyrite de fer.

Il est composé de

Soufre . . .	53,34
Fer	46,66
	100,00

ou 2 atomes de soufre et 2 atomes de fer.

On rencontre la pyrite en grande abondance dans la nature. Elle cristallise en cube; elle a une texture compacte, une cassure conchoïdale, son éclat est metallique, elle possède une belle couleur jaune de laiton, sa râclure est verdâtre, sa densité égale à 5. La pyrite est très-dure, elle fait feu au briquet et raye le verre fortement. C'est le plus abondant de tous les sulfures ; on la trouve dans un grand nombre de terrains en amas, filons et veines; elle abonde dans le terrain houiller. On la rencontre sous une foule de variétés dont voici les principales :

La pyrite cubique est la plus répandue.

La forme octaédrique est plus rare ; mais on rencontre assez souvent la pyrite cristallisée en pentagondodécaèdre. Parmi les variétés non cristallisées, on trouve les variétés : dendritique sous la forme de lamelles ou végétaux sur certaines ardoises, rhéniforme et globuliforme dans le terrain houiller, enfin lamellaire, compacte.

Lorsqu'on chauffe la pyrite en vase clos, elle perd une partie de son soufre pour se transformer en pyrite de fer magnétique :

$$7\ Fe_2S_2,Fe^2S^2 + 7\ Fe_2S_2,Fe_2S_2 = 8\ S^4\left\{\begin{matrix}Fe^2\\5Fe\end{matrix}\right. + 12S,S$$



Si on la grille à l'air, elle est transformée en oxyde de ferricum, et il se dégage de l'oxyde de bisulfuryle :

$$2\,Fe_2S_2,Fe_2S_2 + 11\,O.O = 4\,O_2\begin{cases}SO\\SO\end{cases} + 2\,O^3\begin{cases}Fe_2\\Fe_2\end{cases}$$

La pyrite n'est attaquée que par l'oxyde de nitryle, l'eau régale et l'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant.

On trouve dans la nature une espèce particulière de pyrite que les minéralogistes appellent *pyrite blanche, sperkise.* Elle est cristallisée en prisme rhombique, elle possède une couleur blanc jaunâtre, sa densité est de 4,8, sa dureté est égale à celle de la pyrite, elle en possède toutes les propriétés, mais elle s'altère à l'air humide, elle s'effleurit et se convertit en oxyde de sulfuryle et de ferrosum et oxyde de sulfuryle :

$$Fe^2S^2,Fe^2S^2 + 7\,O,O = 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases}$$

On rencontre la sperkise dans les terrains les plus modernes sous un grand nombre de variétés ; tels sont les variétés prismatique, mamelonnée à texture fibreuse, dendritique, globuliforme en globules dont la grosseur peut atteindre celle d'un pois, épigène. On trouve quelquefois la sperkise transformée en oxyde de ferricum sans que la forme cristalline du sulfure ait changé.

§ 289. On peut préparer le sulfoferrylo artificiellement par plusieurs procédés :

1° En chauffant un mélange intime de sulfure de ferrosum et de soufre à une température qui ne doit point s'élever jusqu'au rouge.

2° En faisant passer du sulfure d'hydrogène sur de l'oxyde de ferricum chauffé à une température supérieure à 100°, mais inférieure à celle du rouge cerise. Il se produit d'abord de l'eau et du sulfure de ferricum :

$$O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 3\,S\begin{cases}H\\H\end{cases} = S^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Une autre portion de sulfure d'hydrogène est décomposée en hydrogène qui se dégage et en soufre, dont une partie se combine au sulfure de ferricum et le transforme sulfoferryle, et l'autre partie distille. Si l'on emploie de l'oxyde de ferricum cristallisé ou bien des cristaux d'oxyde de carbonyle et de ferrosum, ces composés sont transformés en pyrite sans que la forme cristalline soit altérée. On explique ainsi la formation de la pyrite épigène.

3° M. Wæhler a obtenu des petits cristaux octaédriques de pyrite, en chauffant modérément un mélange de soufre, d'oxyde de ferricum et de sel ammoniac.

On emploie la pyrite pour la fabrication de l'oxyde de sulfurylo ; par

le grillage, elle donne de l'oxyde de bisulfuryle que l'on amène dans les chambres do plomb. Par leur distillation en vase clos, elles peuvent servir à obtenir du soufre. La sperkise est employée à la fabrication de l'alun.

SULFOCOBALTYLE = Co_2S_2,Co_2S_2.

§ 290. On l'appelle ordinairement : *bisulfure de cobalt.*

Il est composé de :

Soufre	52,02
Cobalt	47.98
	100,00

ou 2 atomes de chacun de ces éléments.

On le prépare en chauffant à une température en dessous du rouge, dans une cornue en verre, un mélange de 1 partie d'oxyde de carbonyle et de cobaltosum avec 1 1/2 partie de soufro. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre.

Le sel de carbonyle est d'abord décomposé en oxyde do carbonyle et en oxydo de cobaltosum. Le soufre agit alors sur ce dernier pour former de l'oxyde de bisulfuryle qui se dégage et du sulfocobaltyle :

$$4\,O\begin{cases}Co\\Co\end{cases} + 5S,S = 2\,Co^2S^2,Co^2S^2 + O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases}$$

Le sulfocobaltyle se présente sous la forme d'une poudre noiro qui est décomposée, à la chaleur rouge, en sulfure de cobaltosum et soufre. Il est insoluble dans les alcalis, il n'est attaqué que par l'oxyde de nitryle et l'eau régale.

On peut obtenir le sulfocobaltyle par la voie humide, en attaquant le sulfure de cobalticum par le chlorure d'hydrogène, il se produit du chlorure de cobaltosum, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il reste du sulfocobaltyle non attaqué par le chlorure d'hydrogène :

$$2\,S^3\begin{cases}Co^2\\Co^2\end{cases} + 4\,Cl,H = 4\,Cl.Co + \frac{2\,S\begin{cases}H\\H\end{cases}}{Co^2S^2,Co^2S^2}$$

sulfure de cobalticum. — Chlorure de cobaltosum. — Sulfure d'hydrogène plus sulforubaltyle.

Ainsi préparé, il se décompose pendant la dessication à l'air en oxyde de sulfuryle et en oxyde de sulfuryle et de cobaltosum :

$$Co^2\,S^2,\,Co^2\,S^2 + 7\,O,O = O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\Co^2\end{cases}$$

SULFONICKELYLE = $Ni^2\,S_2,\,Ni_2\,S_2$.

§ 291. — On l'appelle encore *bisulfure de Nickel.*

Il se forme lorsqu'on calcine au rouge sombre un mélange d'oxyde de carbonyle et de nickelosum, de soufre et d'oxyde de carbonyle et de potassium ; ce dernier n'est employé que comme fondant. La masse est reprise par l'eau, qui dissout le sulfure de potassium et l'oxyde de sulfuryle et de potassium formés, et laisse le sulfonickelyle sous la forme d'une poudre gris d'acier. Le sel de carbonyle est d'abord décomposé en oxyde de carbonyle et en oxyde de nickelosum :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ni^2\end{matrix}\right. + 2\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ni^3\end{matrix}\right. = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right.$$

Ce dernier, en présence du soufre, donne du sulfonickelyle et de l'oxyde de bisulfuryle :

$$4\,O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right. + 5\,S, S = 2\,Ni^2\,S^2, Ni^2\,S^2 + O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$$

Il renferme :

Soufre.	51,97
Nickel.	48 03
	100,00

D. SÉRIE STANNIQUE.

§ 292. La série stannique renferme les radicaux qui, par leur substitution à l'hydrogène du type eau, donnent les oxydes négatifs bibasiques de la série stannique. Aucun de ces radicaux n'a été isolé jusqu'aujourd'hui ; ce sont :

Le *stannyle* = $Sn_2\,O, Sn_2\,O$	Le *sulfostannyle* = $Sn_2\,S, Sn_2\,S$	Le *chlorostannyle* = $Sn_2\,Cl_2, Sn_2\,Cl_2$
Le *titanyle* = $Ti_2\,O, Ti_2\,O$	Le *sulfotitanyle* = $Ti_2\,S, Ti_2\,S$	Le *chlorotitanyle* = $Ti^2\,Cl_2, Ti_2\,Cl_2$
Le *tantalyle* = $Ta_2\,O, Ta_2\,O$	Le *sulfotantalyle* = $Ta_2\,S, Ta_2\,S$	
Le *plombyle* = $Pb_2\,O, Pb_2\,O$	Le *sulfoplombyle* = $Pb_2\,S, Pb_2\,S$	

III. RADICAUX COMPOSÉS TRIATOMIQUES.

§ 293. Les radicaux composés triatomiques sont l'équivalent de trois atomes d'hydrogène, et dérivent de trois molécules d'hydrogène H^3, H^3. Il n'existe qu'une seule série de radicaux composés triatomiques, c'est la *série phosphorique*.

SÉRIE PHOSPHORIQUE.

§ 294. La série phosphorique contient les radicaux qui, par leur substitution à l'hydrogène du type eau, donnent les oxydes négatifs tribasiques. Ce sont les radicaux :

Phosphoryle = PhO,PhO	*Sulfophosphoryle* = PhS,PhS	*Chlorophosphoryle* = $PhCl^2,PhCl^2$
Arsényle = AsO,AsO	*Sulfarsényle* = AsS,AsS	*Chlorarsényle* = $AsCl^2,AsCl^2$
Antimonyle = SbO,SbO	*Sulfantimonyle* = SbS,SbS	*Chlorantimonyle* = $SbCl^2,SbCl^2$
Bismuthyle = BiO,BiO	*Sulfobismuthyle* = BiS,BiS	*Chlorobismuthyle* = $BiCl^2,BiCl^2$

On avait aussi admis l'existence d'un composé indifférent de phosphore et d'oxygène Ph^4O que l'on appelait *Oxyde de phosphore*, mais il est aujourd'hui bien prouvé que cette substance rougeâtre n'est autre chose que du phosphore rouge.

De tous ces radicaux, un seul est connu, c'est le *sulfarsényle* AsS. On cite bien encore des composés indifférents du soufre avec le phosphore et l'arsénic, tels que le *sous-sulfure de phosphore* Ph^4S, le *persulfure de phosphore* PhS^6, le *sous-sulfure d'arsénic* $As^{12}S$, le *persulfure d'arsénic* $As\,S^9$, mais ces composés ont encore été très-peu étudiés, et ils pourraient bien être des mélanges plutôt que des combinaisons, nous n'en parlerons pas.

SULFARSÉNYLE = AsS,AsS.

§ 295. Ce radical est composé de :

Arsénic	70,09
Soufre	29,91
	100,00

soit 1 atome de chacun des éléments.

Synonymie. — *Bisulfure d'arsenic, sulfide hypoarsénieux, réalgar, orpiment rouge.*

Préparation. — On le prépare artificiellement en chauffant, dans un creuset, un mélange de 2 parties d'oxyde d'arsénicum avec 7 parties de soufre, il se dégage de l'oxyde de bisulfuryle :

$$12\,O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 21\,S,S = 12\,AsS,AsS + 9\,O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases}$$

Oxyde d'arsénicum. — Oxyde de bisulfuryle.

On le purifie par une distillation.

§ 296. *Propriétés.* — Le sulfarsényle du commerce est une substance compacte, d'un aspect vitreux, d'un beau rouge, quelquefois brun, sa cassure est conchoïdale. Sa densité est de 3,525. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout très-bien dans l'ammoniaque Au rouge sombre, le sulfarsényle se fond et se volatilise sans décomposition ; mais si on

le chauffe au contact de l'air, il se décompose, il se produit de l'oxyde d'arsénicum et de l'oxyde de bisulfuryle :

$$2\,AsS,AsS + 7\,O,O = 2\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$$

C'est un composé très-vénéneux.

D'après les chimistes, le sulfarsényle fait la double décomposition avec les sulfures alcalins pour former des sels sulfurés. Ainsi, lorsqu'on fait bouillir du sulfure d'arsénicum ($S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$) avec une dissolution concentrée de potasse et qu'on filtre la liqueur encore bouillante, il passe un liquide incoloro qui, après refroidissement et un espace de douze heures, laisse déposer une matière brune qu'ils considèrent comme une combinaison de sulfarsényle et de sulfure de potassium représentée par la formule $As^2S^3K^2$; il se forme en même temps de l'oxyde d'arsénicum et de potassium.

Cette réaction n'a pas encore été bien examinée, mais il est à croire qu'il se produit ici un composé analogue au *Kermès minéral* qui se forme, commo nous le verrons, par l'action de la potasse sur le sulfure d'antimonicum. Il se formerait donc un mélange de sulfure d'arsénicum et de potassium et d'oxyde d'arsénicum et de potassium :

$$S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right.$$

Sulfure d'arsénicum.	Oxyde de potassium.	Sulfure d'arsénicum et de potassium.	Oxyde d'arsenicum et de potassium.

La grande analogie qui existe entre les composés de l'arsenic et ceux de l'antimoine, nous autorise à avancer ce fait.

§ 297. *Etat naturel.* — On trouve le sulfarsényle dans la nature en masse translucide et même transparente, il est souvent cristallisé en prismes rhombes obliques ; il possède une couleur jaune orangé, sa densité est 3,6. Son nom minéralogique est *réalgar.*

Usages. — On emploie le sulfarsényle en teinture, en dissolution dans l'ammoniaque. On s'en sert aussi en peinture, ainsi que pour désoxyder l'indigo.

Le réalgar sert à préparer le *feu chinois* qui se compose de 2 parties de réalgar, 24 p. de nitre et 7 p. de fleurs de soufre ; ce mélange brûle avec une flamme très-éclatante.

II. DES DÉRIVÉS DU TYPE EAU $= O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$

§ 298. On fait dériver du type eau, quatre genres de composés, que nous appelons *oxydes*, *sulfures*, *séléniures* et *tellurures*.

A. — OXYDES.

§ 299. Les oxydes dérivent du type eau, par la substitution d'un autre radical au radical hydrogène. Suivant la nature du radical substitué à l'hydrogène, nous divisons les oxydes en deux grandes classes :

I. — *Les oxydes positifs ou bases.*

II. — *Les oxydes négatifs on acides.*

Il existe encore deux autres classes d'oxydes subordonnées aux deux premières. L'une, renfermant ce que nous nommons *oxydes intermédiaires* ou *sels oxygénés*, résulte de la combinaison des oxydes négatifs avec les oxydes positifs. L'autre renferme un genre d'oxydes que les chimistes appellent *oxydes singuliers*, et sur la formation desquels on ne sait encore rien de bien précis, nous les appelerons *suroxydes*.

Nous répéterons ici ce que nous avons déjà dit au § 81, en parlant des radicaux simples. Cette division des oxydes, en oxydes négatifs ou acides et oxydes positifs ou bases, n'est pas tranchée, nous n'entendons pas par là des corps opposés par leurs propriétés, il n'existe, entre les propriétés acides et les propriétés basiques, qu'une opposition relative. Il n'y a pas de ligne de démarcation entre les acides et les bases, ils constituent une échelle et ce n'est que par une transition successive, que l'on passe d'un bout à l'autre de l'échelle des oxydes. C'est une loi naturelle, générale pour tous les êtres et pour tous les corps : il n'existe pas

plus de ligne de démarcation entre les bases et les acides, qu'il n'en existe entre le règne végétal et le règne animal. Les oxydes, comme les radicaux simples, forment donc une série dont les extrémités sont occupées par l'oxyde de sulfuryle et par l'eau ; on peut comparer cette série à l'échelle d'un thermomètre, l'eau occupant le zéro de l'échelle ; s'il était possible d'assigner une place précise à chaque acide et à chaque base, on dirait que tel oxyde occupe tel degré au-dessus de zéro. Bien que cette distinction ne soit pas rigoureuse, puisqu'il existe une transition des acides aux bases, on peut néanmoins s'en servir comme élément de classification, pour caractériser certains groupes de corps qui se ressemblent entr'eux, plus qu'ils ne ressemblent à d'autres groupes ; il suffit d'ailleurs pour plus de précision, de s'entendre sur le choix d'un acide-type et d'une base-type, de prendre pour cela, par exemple, l'oxyde de sulfuryle et la potasse. Alors nous divisons les oxydes en oxydes *négatifs*, c'est-à-dire renfermant des radicaux qui, étant substitués à l'hydrogène de l'eau, produisent des corps plus rapprochés, comme propriétés, de l'oxyde de sulfuryle que de la potasse ; et en oxydes *positifs*, c'est-à-dire contenant des radicaux qui, étant substitués à l'hydrogène de l'eau, produisent des corps plus rapprochés de la potasse que de l'oxyde de sulfuryle.

Comme ces considérations s'appliquent également aux sulfures, chlorures, etc., et que tous ces derniers ont des formules qui correspondent à celles des oxydes, nous donnerons, à la fin du cours, un tableau général où tous ces composés seront sériés d'après les principes que nous venons d'exposer.

Si ces composés forment une série continue, non interrompue, rien ne nous oblige cependant à suivre cet ordre dans leur étude. Parmi tous ces composés, il en est qui présentent des relations chimiques tout aussi frappantes que celles qui existent entre le chlore, le brome et l'iode, quoi qu'étant éloignés l'un de l'autre dans la série. Quoi de plus naturel donc que de réunir ces corps en une seule et même famille, une seule et même série? Cette classification possède de grands avantages, en ce qu'elle permet de déduire, des propriétés de l'un d'eux, les propriétés des autres corps de la même famille. C'est là la base de notre classification, nous l'avons exposée en peu de mots, nous réservant d'y revenir dans la partie de notre ouvrage qui traitera de la chimie approfondie, notre livre devant être classique avant tout.

Nous diviserons donc la série des oxydes en deux grandes classes :

I. — Les *oxydes négatifs*.

II. — Les *oxydes positifs*.

Mais n'oublions pas que nous n'attachons aucun sens absolu aux mots

négatifs et positifs, cette division est purement artificielle, purement conventionnelle ; elle n'a d'autre but que la facilité de l'étude.

La combinaison de ces deux genres de composés, donnent lieu à une troisième classe d'oxydes :

III. — Les *oxydes intermédiaires*.

DE L'EAU $= O,H^2$ ou $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

§ 300. Avant d'entreprendre l'étude des oxydes, il est de toute nécessite de commencer par celle de l'eau dont la molécule a été prise pour formule-type de laquelle on dérive la formule de tous les composés chimiques.

Par ses fonctions chimiques, l'eau devrait être classée dans les oxydes positifs à côté de l'oxyde de potassium et de sodium, car elle se comporte tout à fait comme ces composés dans les reactions, elle possède avec eux les plus grandes analogies quant à ses rapports chimiques.

Cependant, tout en lui réservant sa place dans la série qui comprend les oxydes formés par les métaux alcalins, nous croyons devoir d'abord examiner les propriétes de l'eau, afin de rendre plus facile et plus comprehensible l'étude de tous les composés.

Nous avons pris pour unite de molécule, à laquelle nous avons rapporté les formules de tous les autres corps, la molécule de l'eau. Nous avons choisi l'eau de préférence à tout autre composé, parce que ses éléments interviennent dans le plus grand nombre de réactions.

Nous avons représenté la molécule de l'eau par OH^2 ou $O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, le poids atomique de l'hydrogène étant 1 et celui de l'oxygène étant 16. La plupart des chimistes écrivent OH (valeur de $H = 1$, de $O = 8$). Mais nous admettons la notation OH^2 parce qu'elle a l'avantage de rappeler la composition de l'eau en volumes, deux volumes de vapeurs renfermant 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène. Le molécule de l'eau represente donc 2 volumes et est composée de 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène.

L'eau est composée en poids de :

Hydrogène.	11,11
Oxygène	88,89
	100,00

§ 301. *Analyse de l'eau.* — On peut déterminer la composition de l'eau par deux procédés : par l'analyse ou par la synthèse.

1er *Procédé.* — Ce procédé consiste à décomposer l'eau en ses élé-

ments par la pile. On se sert d'un verre à pied (fig. 47) percé de deux trous, à travers lesquels passent deux fils de platine f et f'. On remplit le verre d'eau que l'on acidule avec un peu d'oxyde de sulfuryle pour la rendre meilleure conductrice de l'électricité. On place sur chacune des extrémités des deux fils de platine, deux petites cloches graduées et remplies d'eau ; puis on met les deux fils en communication avec les deux conducteurs d'une pile. L'eau est décomposée, l'oxygène se dégage à l'extrémité du fil positif, et l'hydrogène sur le fil négatif. Les deux gaz se rendent dans les deux cloches graduées, de sorte qu'après un certain temps, on pourra mesurer les quantités respectives des deux gaz. On a trouvé que l'hydrogène s'y trouvait toujours en quantité double de celle de l'oxygène, d'où l'on en a conclu que l'eau est formée par la combinaison de 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène.

2ᵉ *Procédé.* — Ce procédé consiste à combiner ensemble l'oxygène et l'hydrogène et de voir ensuite quelles sont les quantités des deux gaz qui sont entrées en combinaison. On se sert à cet effet de l'eudiomètre de Volta que nous avons décrit au § 144. On introduit, dans l'appareil, un volume déterminé d'oxygène et d'hydrogène, le volume d'oxygène employé doit excéder la quantité nécessaire pour se combiner à tout l'hydrogène ; on fait alors passer dans le mélange une étincelle électrique, puis on mesure la quantité d'oxygène restant ; on aura ainsi les volumes respectifs des deux gaz qui se sont combinés pour former de l'eau.

Supposons qu'on ait introduit dans l'appareil :

100 mesures d'hydrogène.
75 mesures d'oxygène.

Après la combinaison, on trouve qu'il reste 25 mesures d'oxygène ; on en conclut que 100 volumes d'hydrogène se sont combinés à 50 volumes d'oxygène ou 2 volumes d'hydrogène à 1 volume d'oxygène. Or :

1 volume d'oxygène pèse	1,1056 gram.
2 volumes d'hydrogène pèsent	0,1384
	1,2440

Pour avoir les quantités des gaz contenues dans 100 grammes d'eau, on posera les proportions :

$$1{,}2440 : 1{,}1056 = x : 100$$
$$1{,}2440 : 0{,}1384 = y : 100$$
$$x = 11{,}13$$
$$y = 88{,}87$$

Donc 100 parties d'eau en poids renferment :

Oxygène.	11,13
Hydrogène	88,87
	100

§ 302. *Propriétés physiques.* — L'eau peut se présenter sous les trois états : elle est solide à 0° et en dessous ; liquide au dessus de 0°, gazeuse à 100° et à la pression normale 0m,76.

L'eau pure est limpide, inodore, incolore sous une faible épaisseur, mais en grande masse elle paraît bleuâtre. L'eau est peu compressible ; quand on la comprime à un atmosphère de pression, elle diminue seulement de 0,000045 de son volume. Un litre d'eau à 0° et à la pression normale 0m76 pèse un kilogramme, c'est ce poids qui a été pris pour unité dans la détermination des poids spécifiques des autres corps. L'eau présente un phénomène tout particulier et contraire à la loi générale de la dilabilité des corps ; à 4° elle présente son minimum de volume et par suite son maximum de densité. en passant de 4° à 0° elle se dilate, de sorte qu'elle occupe le même volume à 0° qu'à 9°.

L'eau est très-peu dilatable, de 0° à 100° elle ne se dilate que de 0,043 ; elle est un mauvais conducteur du calorique, mais un bon conducteur de l'électricité. Pour se réduire en vapeur, l'eau exige 5 1/2 fois plus de chaleur que pour s'échauffer à 100° : un volume d'eau peut donner 1700 fois son volume de vapeur ; la densité de sa vapeur est de 0,6235. Pour se transformer en vapeur, l'eau absorbe une certaine quantité de chaleur latente. A l'état de vapeur, elle n'a ni couleur, ni odeur, ni saveur. L'eau entre en ébullition à une température qui varie avec la pression atmosphérique ; à la pression normale 0m,76, elle bout à la température de 100°, et le point d'ébullition augmente avec la pression, c'est ainsi que l'on peut faire bouillir l'eau à la température ordinaire et même à 0°, dans le vide. L'eau abandonne des vapeurs sensibles à la température ordinaire, elle en abandonnera d'autant plus que l'air est moins saturé de vapeurs d'eau.

L'eau peut demeurer à l'état liquide, sans se réduire en vapeurs, lorsqu'on la place dans un vase chauffé à une température excessive ; ainsi, si l'on verse une goutte d'eau dans une capsule de platine chauffée au rouge blanc, elle prend une forme sphéroïdale et se meut avec vivacité dans la capsule sans se vaporiser ; mais si on laisse refroidir la capsule, à un certain degré de température la goutte d'eau s'évapore avec explosion. Ce phénomène dépend de la forme globulaire qu'a prise le liquide, et c'est en vertu de cette forme et du non-contact avec les parois échauffées que l'ébullition ne se manifeste pas. M. Boutigny a démontré que l'eau prenait déjà cette forme globulaire à une température de 171° ;

tous les liquides, qui peuvent bouillir, peuvent prendre ainsi l'état sphéroïdal, mais à une température d'autant plus élevée que leur point d'ébullition est lui-même plus élevé. On peut démontrer qu'il n'existe pas dans ce cas, de contact entre le liquide et la paroi chauffée, en laissant tomber une goutte d'eau sur une plaque de cuivre bien décapée percée de trous et chauffée au rouge; l'eau prendra une forme sphéroïdale, sans toucher la plaque, car s'il y avait contact elle passerait par les trous de celle-ci, ce qui n'arrive pas. Si l'on introduit, dans un creuset de platine, quelques gouttes d'eau et de l'oxyde de bisulfuryle liquéfié, celui-ci absorbera, pour se volatiliser, assez de chaleur pour refroidir l'eau au point de la congeler ; et l'on pourra ainsi faire sortir un morceau de glace hors d'un vase chauffé au rouge.

A 0° l'eau affecte l'état solide; cependant elle peut être refroidie en dessous de 0° sans se congeler, c'est ce qui arrive lorsqu'elle se trouve dans un vase à l'abri de toute secousses. On a vu ainsi l'eau descendre jusqu'à 12° en dessous de zéro sans se congeler; mais si l'on donne au vase quelques vibrations, ou si l'on introduit dans l'eau un corps étranger, les glaçons se forment instantanément, la température remonte à 0° et s'y maintient jusqu'à ce que tout le liquide soit solidifié.

La solidification de l'eau est une véritable cristallisation, mais les cristaux sont généralement peu reconnaissables ; les flocons de neige et le givre sont formés par la réunion d'un grand nombre de ces cristaux ; ce sont de petits prismes qui se groupent autour d'un centre, de manière à former des étoiles (fig. 48). Lorsqu'on fond la glace, tout le calorique est absorbé par elle-même pour se fondre, et la température reste stationnaire jusqu'à ce que le dernier morceau de glace soit fondu, c'est ce point de fusion de la glace qui a été pris pour le zéro du thermomètre.

Nous venons de voir que l'eau augmente de volume en se congelant ; cette force de dilatation est irrésistible, elle fait éclater les bombes les plus épaisses, elle fend les pierres poreuses les plus résistantes, en se congelant dans leurs pores, delà le nom de *pierres gélives* qu'ont reçues ces pierres.

L'eau, qui renferme des substances en dissolution, se congèle plus lentement que l'eau pure, et l'action est d'autant plus lente que l'eau renferme une plus grande quantité de corps en dissolution. On remarque alors que l'eau seule se congèle, et que les substances, qu'elle contient, se concentrent d'autant plus que la perte du liquide, par congélation, est plus grande. On a mis à profit cette propriété pour concentrer une foule de substances hydratées.

M. Tyndall a démontré que si l'on comprime une masse de glace, elle

commence d'abord par se diviser en petits fragments qui ne tardent pas à se souder et à prendre la forme du corps dans lequel la glace est comprimée. Ainsi M. Tyndall, ayant comprimé, au moyen d'une presse, une sphère de glace entre deux pièces de bois dur qui présentaient une cavité lenticulaire (fig. 49), a remarqué que cette sphère s'est brisée en petits fragments, que ceux-ci se sont immédiatement soudés l'un à l'autre et ont donné une lentille de glace bien transparente, et qui avait exactement la forme du moule. Il a pu, par ce procédé, faire prendre à la glace des formes de toute espèce. M. Tyndall admet que la compression détermine un commencement de fusion, que l'eau qui en provient s'introduit dans les pores de la masse. Si la pression vient à diminuer, l'abaissement de température, dû à l'absorption de la chaleur latente de fusion, détermine la congélation de l'eau, de là le changement de forme que prend et conserve la masse de glace. Ces expériences ont conduit M. Tyndall à expliquer, par des faits analogues, le changement de forme des glaciers.

La densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide ; la densité de l'eau étant 1, celle de la glace est 0,918 ; c'est ce qui explique pourquoi les glaçons surnagent sur l'eau.

§ 303. *Propriétés chimiques.* — L'eau est décomposée en ses éléments oxygène et hydrogène, par un courant électrique. Une température excessivement élevée, celle de la fusion du platine, produit la même décomposition.

L'eau est décomposée par tous les corps qui ont une grande affinité pour l'oxygène ou l'hydrogène.

Les métaux de la série sulfurique n'ont aucune action sur l'eau, et y sont insolubles.

Les métaux de la série chlorique la décomposent à l'aide de la chaleur, ils s'emparent de l'hydrogène. Le chlore est soluble dans l'eau, un volume d'eau en dissout deux volumes, cette dissolution est jaune verdâtre et possède toutes les propriétés du chlore. Lorsqu'on refroidit cette dissolution, en entourant le flacon de glace, il se dépose des cristaux jaunes, qui sont un hydrate de chlore renfermant 28 parties de chlore et 72 parties d'eau. Ce composé se décompose à quelques degrés au dessus de zéro.

Lorsqu'on expose, à l'action des rayons solaires, une dissolution de chlore, ce dernier fait la double décomposition avec l'eau, pour former du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de chlore :

$$Cl,Cl + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = Cl,H + O\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.$$

Chlorure d'hydrogène. Oxyde de chlore et d'hydrogène.

Il pourra arriver que l'oxyde de chlore se dédouble, en tout ou en partie, en chlorure d'hydrogène et oxygène et alors la réaction s'écrira :

$$2\,Cl,Cl + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,Cl,H + \frac{2\,Cl,H}{O,O}$$

C'est pour ce motif que l'on doit conserver la dissolution de chlore dans des flacons noircis, pour la préserver de l'action des rayons lumineux.

Si l'on chauffe cette dissolution avec du soufre, on obtient du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de sulfuryle. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives.

Dans une première double décomposition, le chlore décompose l'eau, pour former du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de chlore lequel, au contact de la chaleur, se dédouble immédiatement en chlorure d'hydrogène et oxygène :

$$12\,Cl,Cl + 12\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 12\,Cl,H + \frac{12\,Cl,H}{6\,O,O}$$

L'oxygène, qui se dégage, transforme, par une deuxième double décomposition, le soufre en oxyde de sulfuryle :

$$6\,O,O + 2\,S,S = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle.

Cette réaction nous montre que le chlore en dissolution pourra servir à opérer la combinaison de l'oxygène avec des corps qui ont peu d'affinité pour lui. C'est ainsi que cette dissolution peut transformer l'oxyde de bisulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$ en oxyde de sulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$; il s'opère encore ici deux doubles décompositions successives.

Par une première double décomposition, le chlore et l'eau donnent du chlorure d hydrogène et de l'oxyde de chlore :

$$Cl,Cl + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = Cl,H + O\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.$$

Mais l'oxyde de chlore, en présence de l'oxyde de bisulfuryle, donne, par une deuxième double décomposition, du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde de sulfuryle :

$$O\left\{\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO\\ H^2\end{matrix}\right. = Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right.$$

On écrit ordinairement cette réaction par une seule équation :

$$Cl,Cl + O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO\\ H^2\end{matrix}\right. = 2\,Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right.$$

Mais la formation de l'oxyde de chlore, dans la décomposition de l'eau par le chlore au moyen de la lumière ou à une chaleur inférieure à celle de la décomposition de l'oxyde de chlore, nous dispense de tout commentaire au sujet des doubles décompositions que nous venons d'énoncer, et elles nous paraissent bien plus rationnelles que l'équation généralement adoptée.

La décomposition de l'eau par le chlore peut être instantanée, si l'on fait intervenir l'aide de la chaleur, par exemple en faisant passer un courant de chlore dans un petit matras contenant de l'eau bouillante (fig. 50), et en recevant les vapeurs dans un tube chauffé au rouge; il se dégage alors de l'oxygène et du chlorure d'hydrogène. La chaleur dédouble ici l'oxyde de chlore en chlorure d'hydrogène et oxygène, et on écrira la réaction :

$$2\,Cl,Cl + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. = 2\,Cl,H + \frac{2\,Cl,H}{O,O}$$

Cette réaction est expliquée généralement, au moyen d'une substitution du chlore à l'oxygène de l'eau :

$$Cl^2 + O,H^2 = 2\,Cl,H + O$$

Mais il est bien prouvé que la lumière, en agissant sur une solution de chlore, donne lieu à de l'oxyde de chlore ; pourquoi donc admettre que le chlore puisse décomposer l'eau de deux manières, c'est-à-dire, par une double décomposition si c'est la lumière qui agit, et par une substitution si c'est la chaleur ? Le chlore ne peut avoir qu'une manière de décomposer l'eau, et si, dans le second cas, on obtient de l'oxygène, c'est parce que la réaction a lieu à une température supérieure à celle de la décomposition de l'oxyde de chlore.

Le brôme se comporte comme le chlore vis-à-vis de l'eau ; si l'on fait passer des vapeurs de brôme et de la vapeur d'eau dans un tube chauffé au rouge, on obtient du brômure d'hydrogène et de l'oxygène :

$$2\,Br,Br + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. = 2\,Br,H + \frac{2\,Br,H}{O,O}$$

Quand on expose du brôme au contact de l'eau et de l'air à la tempé-

rature de 0°, il se forme des cristaux d'hydrate de brôme d'une couleur rouge brun ; cet hydrate est plus stable que celui du chlore, il ne se décompose qu'à 15° ou 20°.

L'iode ne décompose pas l'eau, sous l'influence des rayons solaires, mais si l'on fait passer des vapeurs d'iode et d'eau dans un tube chauffé au rouge, on obtiendra la même réaction qu'avec le brôme.

Le chlore fait la double décomposition avec l'eau en présence de l'iode et il se produit du chlorure d'hydrogène et de l'oxyde d'iodyle. Dans une première double décomposition du chlore avec l'eau, il se forme du chlorure d'hydrogène et de l'oxygène.

$$10 \text{ Cl, Cl} + 10 \text{ O} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} = 10 \text{ Cl, H} + \frac{10 \text{ Cl, H}}{5 \text{ O, O}}$$

L'oxygène donne, par une seconde double décomposition avec l'iode, de l'oxyde d'iodyle :

$$5 \text{ O, O} + 2 \text{ Io, Io} = \text{O} \begin{cases} \text{Io O}^2 \\ \text{Io O}^2 \end{cases} + \text{O} \begin{cases} \text{Io O}^2 \\ \text{Io O}^2 \end{cases}$$

En résumé, le chlore en solution agit donc comme un oxydant énergique, parcequ'en décomposant l'eau, il met de l'oxygène en liberté et à l'état naissant.

L'azote n'exerce aucune action sur l'eau. On n'a guère étudié l'action du phosphore et de l'arsenic sur l'eau. Nous avons vu que, lorsqu'on conserve du phosphore sous l'eau dans un flacon bien bouché, l'eau acquiert la propriété de devenir lumineuse dans l'obscurité ; d'après Berzélius, le phosphore s'oxyde alors aux dépens de l'eau, et se transforme, partie en un oxyde de phosphore ayant pour formule $\text{O} \begin{cases} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{cases}$, et partie en oxyde de phosphoricum $\text{O}^3 \begin{cases} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{cases}$

L'antimoine décompose l'eau à la chaleur rouge ; lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur de l'antimoine chauffé au rouge, il se produit de l'oxyde d'antimonicum et de l'hydrogène qui se dégage. Nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives :

Par une première double décomposition, on obtient de l'oxyde d'antimonicum et de l'antimoniure d'hydrogène :

$$2 \text{ Sb, Sb,} + 3 \text{ O} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} = \underset{\text{Oxyde d'antimonicum}}{\text{O}^3 \begin{cases} \text{Sb} \\ \text{Sb} \end{cases}} + \underset{\text{Antimoniure d'hydrogène.}}{2 \text{ Sb} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{cases}}$$

Les deux molécules d'antimoniure d'hydrogène, en présence de trois

molécules d'eau, donnent, par une seconde double décomposition, deux autres molécules d'oxyde d'antimonicum et de l'hydrogène :

$$2\,Sb\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + 6\,H,H$$

Il est à supposer que l'arsenic doit se comporter de la même manière.

Cette réaction paraît, de prime abord, être le résultat d'un déplacement de l'hydrogène de l'eau par l'antimoine, et on devrait écrire :

$$3\,O,H^2 + Sb^2 = O^3\left\{\begin{matrix}Sb\\Sb\end{matrix}\right. + H^6$$

Mais, il est bien prouvé que l'antimoine peut se combiner avec l'hydrogène à l'état naissant, pour former un hydrure qui a pour formule Sb,H^3. Par conséquent, n'est-il pas rationnel d'admettre que, chaque fois que 3 atomes d'hydrogène se détachent de l'eau, ils se combinent à un atome d'antimoine ; et que, l'hydrure formé soit décomposé ensuite par l'eau, par suite de l'affinité de l'antimoine plus grande pour l'oxygène que pour l'hydrogène ?

Le carbone décompose aussi l'eau ; lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur du charbon placé dans un tube chauffé au rouge, on obtient alors un mélange d'oxyde de carbonyle $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$ et de carbonyle CO,CO, et il se dégage de l'hydrogène.

Le bore et le silicium la décomposent aussi, mais il faut les chauffer à une haute température, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'oxyde de bore ou de l'oxyde de silicium.

Ces réactions s'expliquent encore par deux doubles décompositions successives analogues à celles que nous avons énoncées pour l'antimoine.

§ 304. Les métaux positifs des deux premières séries décomposent l'eau à la température ordinaire.

Si l'on projette un morceau de potassium dans l'eau, il s'enflamme aussitôt et brûle avec une flamme violette en courant rapidement à la surface du liquide ; au moment où la combustion cesse, le globule de potassium éclate et ses fragments sont lancés au loin ; cette flamme est due à la combustion de l'hydrogène qui se dégage. Dans cette réaction, il se produit de l'oxyde de potassium et d'hydrogène et il se dégage de l'hydrogène. Dans une première double décomposition, il se forme de l'oxyde de potassium et de l'hydrure de potassium :

$$K,K + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = \underset{\text{Oxyde de potassium et d'hydrogène.}}{O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrure de potassium.}}{H,K}$$

L'hydrure de potassium, en présence d'un autre molécule d'eau, donno, par une seconde double décomposition, de l'oxyde de potassium et d'hydrogène et un dégagement d'hydrogène :

$$H, K + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O\begin{cases}K\\H\end{cases} + H, H.$$

Le sodium se comporte de la même manière, seulement la chaleur dégagée n'est pas assez forte pour enflammer l'hydrogène ; pour obtenir cette combustion il faut employer de l'eau chaude tenant en suspension de la gomme arabique qui empêche le sodium de voyager à la surface du liquide.

Le magnésium n'opère la décomposition que faiblement à la température ordinaire, mais elle est très-rapide à l'aide d'une faible chaleur, mais supérieure à 50° : il en est de même des métaux positifs de la troisième série et du manganèse de la quatrième.

Les métaux positifs de la quatrième série, le zinc et le cadmium de la cinquième ne décomposent l'eau qu'à une température supérieure à 100° mais inférieure à la chaleur rouge ; la température à laquelle a lieu cette décomposition varie, du reste, avec l'état de division du métal.

L'étain décompose l'eau très-facilement à la chaleur rouge, en donnant un oxyde négatif et un dégagement d'hydrogène.

Le plomb de la cinquième série et le cuivre de la sixième, ne décomposent l'eau qu'à une température très-élevée, et encore très-faiblement.

Enfin l'argent et le mercure de la sixième série et les métaux positifs de la septième série, ne décomposent l'eau à aucune température.

Le résultat de cette décomposition de l'eau par les métaux positifs est toujours un oxyde du métal et un dégagement d'hydrogène.

La décomposition de l'eau par les métaux, est généralement expliquée par une substitution du métal à l'hydrogène de l'eau. Fidèle à nos principes, nous expliquons cette réaction par deux doubles décompositions successives, en admettant la formation momentanée d'une combinaison du métal avec l'hydrogène, produit intermédiaire qui ne subsiste qu'un instant, le temps de former une seconde double décomposition avec une nouvelle quantité d'eau. Comme ce cas est un de ceux qui est le plus sujet à controverse, nous n'entrerons dans aucune discussion pour le moment, afin de ne pas entraver la marche de notre ouvrage.. Nous renverrons à ce sujet nos lecteurs, à la partie approfondie de la science qui terminera notre cours. Rappelons seulement ce que nous avons dit dans le commencement du cours, c'est ce que nos formules ne sont que des images, elles n'ont pas la prétention d'exprimer ce qui se passe dans la molécule d'un corps qui se transforme.

§ 305. Nous verrons que l'eau peut faire la double décomposition avec les oxydes anhydres pour former des oxydes doubles du métal et de l'hydrogène ou oxydes hydratés :

$$O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right.$$

Eau. Oxyde de calcium. Oxyde de calcium et d'hydrogène.

$$2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Eau. Oxyde de sulfuryle. Oxyde de sulfuryle et d'hydrogène.

Dans ces doubles décompositions, il y a toujours dégagement de chaleur et quelquefois émission de lumière.

DE LA DISSOLUTION.

§ 306. L'eau possède la propriété de liquéfier un grand nombre de corps solides, liquides et gazeux sans que ceux-ci subissent la moindre altération dans leur nature, c'est-à-dire que si l'on soumet le liquide à l'évaporation, l'eau se volatilise et les corps qu'elle contient s'en séparent. Ce phénomène a reçu le nom de *solution* ou *dissolution*.

Lorsqu'un corps solide se dissout, on observe que ses molécules se désagrègent sans rien perdre de leur constitution, en outre elles se disséminent uniformément dans toute la masse, c'est-à-dire qu'une petite fraction du liquide renferme la même proportion du corps que toute la masse entière.

La dissolution a lieu en vertu d'une force répulsive qui s'interpose entre les molécules, détruit leur cohésion, et les dissémine dans toute la masse du liquide. On a donné à cette force le nom de *force de dissolution*, *force dissolvante*.

Le dissolvant ordinaire est l'eau. Cependant d'autres liquides, tels que l'alcool, l'éther, l'oxyde d'acétyle, les métaux fondus, etc., peuvent aussi servir de dissolvant. L'action dissolvante s'exerce entre les corps plus ou moins semblables. Ainsi l'eau, composé oxygéné, dissout très-bien les substances oxygénées, tandis qu'elle ne dissout pas les corps gras et résineux. Ces derniers, très-riches en carbone, sont dissouts au contraire par l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, qui sont des liquides carburés.

Le mercure, métal liquide, dissout très-bien la plupart des autres métaux.

Le sulfure de sulfocarbonyle est le dissolvant du soufre.

La dissolution ne change en rien les propriétés du corps dissout, il

s'est disséminé dans le liquide sans subir d'altération, et si l'on évapore celui-ci, le corps reparaît avec toutes ses propriétés primitives. Nous ne parlerons pas des corps qui peuvent se combiner chimiquement à l'eau et changer ainsi de nature, nous reviendrons sur ce cas, au chapitre des généralités sur les sels.

§ 307. *Dissolution des corps solides.* — La quantité du corps, qui se dissout dans un même poids de liquide, varie avec sa nature, les uns s'y dissolvent parfaitement, d'autres s'y dissolvent en quantité tellement petite qu'on les considère comme insolubles ; l'insolubilité n'est donc que relative. Mais l'action dissolvante des liquides différents n'est pas la même pour les mêmes sels. Ainsi, l'oxyde de nitryle et de potassium, qui est soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La pulvérisation du corps et l'agitation du liquide facilitent la dissolution, dans le premier cas parce que le corps présente plus de surface au liquide, dans le second cas parceque l'eau est renouvelée.

Lorsqu'on met un sel dans un liquide, on remarque que le sel se dissout dans les couches inférieures, qui restent au fond en vertu de leur plus grande densité. Les couches supérieures ne contiennent pas de sel ; mais si l'on agite la liqueur, le sel se dissémine dans toute la masse, et la dissolution, qui avait cessé, recommence.

§ 308. Les quantités des corps qui se dissolvent sont dans des proportions définies et qui varient, pour le même corps, en raison directe de la température du liquide ; il y a plus, l'action dissolvante augmente d'une quantité constante pour chaque degré de température. Ainsi, l'oxyde de nitryle et de potassium se dissout dans les proportions suivantes aux diverses températures :

100 parties d'eau			à 0°	dissolvent	13,22	parties d'oxyde de nitryle et de potassium.			
»	»	»	16°	»	29	»	»	»	»
»	»	»	45°	»	74,60	»	»	»	»
»	»	»	97°	»	236	»	»	»	»

Si on laisse refroidir la dissolution depuis 97° jusqu'à 0°, l'excédant du sel 222,78 se précipite, et dans ce cas on remarque que les molécules se groupent de manière à produire une forme cristalline géométrique. Cette règle que nous venons d'énoncer présente cependant quelques exceptions ; chez certains sels, l'action dissolvante augmente jusqu'à un certain degré de température, à partir duquel elle commence à diminuer et alors l'excès de sel se précipite. Ainsi, le degré de solubilité de l'oxyde de sulfuryle et de sodium va en augmentant jusqu'à la température de 33°, alors il commence à diminuer. Ce phénomène est dû à ce que, à cette température, le sel perd son eau de cristallisation, il change de

nature et il se produit un nouveau sel anhydre, qui possède un degré de solubilité moindre que le premier. Certains sels, tel que le chlorure de sodium, ne sont pas plus solubles à chaud qu'à froid.

Quand on congèle une dissolution saline, la périphérie, qui se congèle d'abord, est moins salée que le centre, et lors qu'enfin la masse est complètement gelée, les substances dissoutes se trouvent concentrées au milieu. On peut s'assurer de ce fait, en versant de la teinture de tournesol dans une dissolution faible de chlorure de sodium, pour lui donner une teinte bleuâtre ; si l'on congèle alors la liqueur, on voit la couleur bleue se concentrer au milieu du liquide, et si le centre du liquide n'est pas gelé, il se sature complètement de sel.

§ 309. On dit qu'une dissolution est saturée à une certaine température, lorsque le liquide, étant chauffé à cette température, a dissout tout le sel qu'il pouvait dissoudre. Pour obtenir une dissolution saturée d'un sel à une température déterminée, on chauffe le liquide à la température voulue, on y introduit un grand excès de sel et on le maintient pendant plusieurs heures à cette température. On décante le liquide qui est alors saturé du sel. On a fait, au sujet de la saturation des liquides une remarque assez importante, c'est que, lorsque le liquide ne se trouve pas en contact de cristaux tout formés du sel en dissolution, il peut retenir une quantité de ce sel plus considérable que celle qui correspond à son degré de saturation à cette température. Mais si l'on agite la liqueur, ou si l'on y introduit un cristal du sel ou même un corps étranger, l'excédant de sel contenu dans le liquide cristallise immédiatement. On attribue ce phénomène à la difficulté qu'éprouvent les molécules à se mouvoir dans le liquide et à prendre l'orientation convenable pour l'agrégation cristalline. Ainsi, si l'on verse une petite couche d'huile sur une dissolution chaude et saturée d'oxyde de sulfuryle et de sodium, et si on laisse refroidir la liqueur lentement, à l'abri de toutes secousses, on voit qu'elle n'abandonne pas de cristaux, lors même qu'elle est refroidie à une température telle que la moitié du sel aurait dû déjà se séparer du liquide. Mais si l'on introduit une pointe de verre, à travers la couche d'huile jusqu'à la dissolution, la cristallisation commence immédiatement.

On peut, d'après Régnault, faire à ce sujet une expérience très-curieuse. On verse une dissolution saturée à chaud d'oxyde de sulfuryle et de sodium dans un tube de verre étranglé en son milieu (fig. 51) de manière à emplir à peu près la capacité *ab*. On fait bouillir la liqueur pendant quelque temps pour chasser l'air, puis on ferme à la lampe la partie effilée *e*. On remarque alors que la liqueur peut être refroidie jusqu'à 0° sans qu'il s'opère aucune cristallisation, et cependant elle

renferme beaucoup plus de sel en dissolution qu'elle ne peut en retenir lorsqu'elle est saturée à cette température. Mais si l'on brise la pointe effilée, le sel cristallise aussitôt avec abondance ; le tube s'échauffe par la chaleur que dégage le sel en passant de l'état liquide à l'état solide.

Lorsqu'un liquide est saturé d'un sel, il peut cependant dissoudre encore un autre sel, mais la quantité de ce dernier, qui se dissout, est moindre que celle qui se dissout dans le liquide pur ; ainsi l'eau renfermant du chlorure de potassium dissout moins d'oxyde de nitryle et de potassium que l'eau pure. Il existe cependant des cas où la solubilité d'un sel peut être favorisée par la présence d'un autre sel, mais alors la nature des deux sels est changée, nous reviendrons plus tard sur ce cas.

§ 310. Lorsque l'eau est saturée d'un sel, son point d'ébullition est augmenté, c'est ce que nous prouve le tableau suivant :

	Points d'ébullition.
Eau saturée d'oxyde de nitryle et de calcium . . .	151°,0
» » d'oxyde de sulfuryle et de potassium. . .	135°,0
» » d'oxyde de nitryle et de sodium. . . .	121°,0
» » d'oxyde de nitryle et de potassium. . .	115°,9
» » d'oxyde de chloryle et de potassium : .	104°,26

La température d'ébullition, pour un même sel, est d'autant plus élevée que la liqueur en renferme une plus grande proportion.

§ 311. Lorsqu'un corps se dissout dans un liquide, il y a toujours abaissement de température, provenant de ce que le sel absorbe de la chaleur pour se désagréger ; cette chaleur, absorbée ainsi par le sel, est appelée *chaleur latente de dissolution*. Cet abaissement de température ne se produit que pour autant que le sel soit cristallisé à une basse température et renferme par conséquent toute l'eau de combinaison qu'il peut prendre à cette température. Si au contraire le sel ne contient pas d'eau combinée, il dégage de la chaleur en se dissolvant dans l'eau, parce qu'alors il se produit une combinaison du sel avec le liquide, ce n'est que lorsque le sel a pris toute l'eau combinée qu'il peut prendre, qu'il se produit un abaissement de température par le fait de sa dissolution dans le liquide. La quantité de chaleur absorbée varie avec la nature du corps ; ainsi 50 grammes de chlorure de sodium, en se dissolvant dans 200 grammes d'eau, produisent un abaissement de température de 1°,9 ; tandis que 50 grammes de chlorure de potassium, en se dissolvant dans la même quantité d'eau, abaissent la température de 11°,4. C'est en se basant sur ce phénomène que l'on produit les *mélanges frigorifiques*. Ainsi, en dissolvant une partie de chlorure de potassium dans quatre parties d'eau à 10°, la température du liquide s'abaisse

jusqu'à 1° 1/2 en dessous de 0°. Si l'eau est à 0°, l'abaissement de température peut aller jusqu'à 11° en dessous de 0°.

L'abaissement de température est plus considérable, si, au lieu d'employer de l'eau pure, on se sert d'eau acidulée. Ainsi, en dissolvant de l'oxyde de sulfuryle et de sodium dans de l'eau aiguisée de chlorure d'hydrogène, on pout obtenir un abaissement de température de 25° environ.

Lorsqu'on met certains sels solubles en contact avec de la glace, celle-ci se fond et l'on peut obtenir un froid très-considérable provenant à la fois do la chaleur latente de dissolution du sel, et de la chaleur latente de fusion de la glace. Ainsi, en mélangeant du sel marin avec de la glace pilée, on peut obtenir un froid de 20° en dessous do 0°. Si l'on emploie du chlorure de calcium, ce froid peut aller jusqu'à 40° en dessous de 0°.

§ 312. Certains corps insolubles peuvent cependant être tenus en suspension dans l'eau, de manière à former uno liqueur louche et qui, par transparence à une lumière vive, paraît limpide. Les particules du corps en suspension sont tellement tenues, qu'elles peuvent être entraînées, avec le liquide, à travers un filtre de papier.

§ 313. *Dissolution des liquides.* — Certains liquides peuvent se dissoudre dans l'eau tout comme les corps solides, d'autres y sont insolubles.

Lorsqu'un liquide se dissout, il ne se produit pas d'abaissement do température comme cela a lieu avec les solides. Si l'on verse de l'oxyde de sulfuryle dans l'eau, il se produit un dégagement de chaleur, parce qu'il y a combinaison.

Les phénomènes de dissolution des liquides ont été peu étudiés.

§ 314. *Dissolution des gaz.* — L'eau se comporte avec les gaz de la même manière qu'avec les solides. L'eau peut se combiner chimiquement avec les gaz, ou simplement les dissoudre. Dans bien des circonstances, l'eau peut d'abord se combiner avec les gaz que l'on met en sa présence, puis dissoudre le composé ainsi formé. Ce phénomène a été souvent confondu avec la dissolution simple, et l'est encore dans une foule de circonstances, faute de moyens convenables pour distinguer ces cas particuliers. C'est le cas pour le chlorure d'hydrogène ; à 0° l'eau dissout 480 fois son volume de ce gaz, si l'on chauffe cette dissolution, l'eau abandonne du gaz jusqu'à ce qu'elle arrive à la température de 110°, alors lo liquide qui distille présente une composition constante, parce qu'il constitue une combinaison du gaz avec l'eau et non pas une simple dissolution.

La quantité de gaz, que peut absorber un liquide qui ne se combine

pas avec lui, dépend de la nature du gaz et du liquide, do la température et de la pression.

Les quantités des divers gaz, que l'eau peut dissoudre dans les mêmes conditions, sont très-variables. Ainsi, 1 volume d'eau, à la température de 0° et à la pression de 0m,76, peut dissoudre :

0,040 d'oxygène
0,015 d'hydrogène
0,025 d'azote
0,062 de carbonyle

La faculté absorbante des liquides pour les gaz, est d'autant plus grande que leur densité est moindre, ou en d'autres termes qu'ils sont plus poreux. Ainsi :

100 vol. d'eau,	d'une densité	1,	absorbent	106	vol.	d'oxyde de carbonyle.
» » d'huile de lavande	»	0,88	»	191	»	»
» » d'éther sulfurique	»	0,027	»	217	»	»

Les liquides visqueux n'absorbent pas moins que ceux qui sont très-fluides, mais la répartition uniforme du gaz dans toute la masse s'opère plus lentement.

L'eau, qui tient un sel en dissolution, perd en grande partie sa propriété d'absorber les gaz ; plus le sel sera soluble, plus il pourra en pénétrer dans un volume d'eau, et plus aussi la facilité, que cette dernière possède d'ab sorber les gaz, sera diminuée. C'est pourquoi on recueille le chlore gazeux sur de l'eau saturée de sel marin.

La quantité de gaz dissouts par un même volume de liquido est proportionnelle à la pression. L'oxyde de carbonyle nous en offre un exemple. La loi qui règle cette proportion n'a pas encore été établie d'une manière bien exacte.

La quantité de gaz, que peut absorber un liquide, diminue en général à mesure que la température augmente ; mais on ne connait pas encore la loi de cette diminution, qui parait d'ailleurs varier suivant la nature du gaz et celle du liquide.

L'eau chargée d'un gaz l'abandonne complètement par l'ébullition, par la congélation ou bien dans le vide.

Lorsque deux gaz sont mélangés, ils se dissolvent dans l'eau proportionnellement à leur solubilité et à leur masse. Ainsi, un litre d'eau, à 15° et à la pression 0m,76, dissout deux litres de gaz chlore et un litre d'oxyde de carbonyle. Mais si l'on met l'eau en présence d'un mélange à volumes égaux de ces deux gaz, elle dissout 0,50 litre d'oxyde de carbonyle et 1,03 de chlore. Si le mélange gazeux est formé de 2

volumes d'oxyde de carbonyle et de 1 volume de chlore, l'eau prend 0,666 d'oxyde de carbonyle et 0,680 de chlore.

On admet généralement qu'il existe une certaine analogie entre l'absorption des gaz par l'eau, et celle des mêmes gaz par les corps poreux, tel que le charbon de bois. Les phénomènes de dissolution seraient donc le résultat d'une action physique analogue à la force qui est connue sous le nom de *capillarité*.

§ 315. *État naturel de l'eau.* — L'eau est universellement répandue dans la nature, aucun être organisé ne peut vivre sans eau. L'eau que l'on trouve à la surface du globe n'est pas chimiquement pure, elle contient différentes substances en dissolution. L'eau de l'Océan s'évapore, puis se condense et retombe en pluie sur la terre dans laquelle elle pénètre jusqu'à ce qu'elle rencontre une couche imperméable, alors elle remonte au jour et forme les sources. Mais, par son contact avec l'écorce terrestre, l'eau dissout une quantité plus ou moins grande de substances dont la nature varie avec les terrains qu'elle a traversés, et qui altèrent sa pureté; on peut s'assurer du fait en évaporant l'eau dans une capsule de platine, elle laissera toujours un résidu.

L'eau de pluie qui est l'eau la plus pure, tient en dissolution toutes les substances contenues dans l'air, tels que l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbonyle et même quelquefois des substances ammoniacales; enfin en passant sur les toits elle dissout une certaine quantité de substances minérales. Cependant l'eau de pluie recueillie en rase campagne peut être considérée comme de l'eau pure et être employée comme telle dans les manipulations chimiques.

§ 316. On donne le nom *d'eaux douces*, *d'eaux potables* aux eaux qui peuvent servir aux besoins de la vie, elles contiennent très-peu de matières minérales, tels que des chlorures, des oxydes doubles de sulfuryle, des oxydes de carbonyle à radical positif de calcium et de magnésium; leur proportion ne doit pas dépasser 1 à 2 millièmes. Pour être potable, l'eau doit être limpide, fraîche, sans odeur, d'une faible saveur qui ne doit être ni aigre, ni fade, ni douceâtre, ni salée. Elle doit être aérée et tenir en dissolution une certaine quantité d'oxyde de carbonyle. Elle ne doit pas acquérir une odeur désagréable, après avoir été conservée dans un vase fermé ou couvert. Elle ne peut renfermer ni matière animale, ni matière végétale. Elle ne doit laisser qu'un faible résidu par l'évaporation; elle doit bien cuire les légumes, dissoudre le savon sans grumeaux.

Les eaux qui n'ont pas ces qualités sont impropres à la cuisson des légumes et au savonnage, on les appelle *eaux crues*, *eaux non potables*.

Ces eaux renferment une grande quantité de matières minérales, surtout des sels de calcium, des matières animales ou végétales en putréfaction, ce sont les plus nuisibles.

La plupart des eaux de sources, de fleuves ou de rivières contiennent les principes suivants :

Oxyde de silicium. . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right.$

Oxyde de carbonyle, d'hydrogène et de calcium ou de magnésium . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H\\Ca\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H\\Mg\end{matrix}\right.$

Oxyde de sulfuryle et de calcium . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ca^2\end{matrix}\right.$

Chlorure de sodium . . . . Cl,Na

Des traces de { Oxyde de nitryle et de potassium. . . . . $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right.$
Chlorure de potassium . . . . Cl,K }

Oxyde de carbonyle . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$

Azote, oxygène et matières organiques.

Les substances les plus nuisibles sont : l'oxyde de sulfuryle et de calcium, les sels de nitryle et les matières organiques.

Sur 10 litres d'eau de Meuse, on trouve d'après M. Chandelon :

Oxyde de carbonyle, d'hydrogène et de calcium.	1,362
» » » magnésium . . .	0,269
Oxyde de sulfuryle et de calcium	0,131
» » magnésium	0,042
Chlorure de sodium	0,149
Sels de potassium en quantités variables.	
Oxyde de silicium.	0,199
Alumine et oxyde de fer	0,052
Matières organiques (quantités variables).	

On donne le nom d'*eaux médicales*, *eaux minérales*, aux eaux qui renferment en dissolution des substances minérales, telles sont les eaux salines, les eaux alcalines, les eaux acides, les eaux gazeuses, les eaux ferrugineuses et les eaux sulfureuses.

§ 317. *Distillation de l'eau.* — Pour obtenir de l'eau pure, exempte de toutes matières étrangères, il faut lui faire subir une opération appelée *distillation ;* elle consiste à évaporer l'eau et à condenser la vapeur.

Lorsqu'on ne veut obtenir qu'une petite quantité d'eau distillée, on

place le liquide dans une cornue en verre *c* (fig. 52), que l'on chauffe pour faire bouillir l'eau ; on adapte à la cornue une allonge A et un récipient R que l'on refroidit avec de l'eau froide et dans lequel la vapeur va se condenser. On rejette les premières portions qui contiennent des matières volatiles et on ne doit pas évaporer jusqu'à siccité ; les substances minérales restent dans la cornue.

Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités d'eau distillée, on se sert d'un appareil appelé *alambic*. Cet instrument se compose :

1° D'une chaudière en cuivre A (fig. 53), reposant sur un fourneau et dans laquelle on place l'eau à distiller ; elle est munie latéralement d'un robinet à entonnoir R par lequel on introduit l'eau dans l'appareil.

2° D'un *dôme* ou *chapiteau* B également en cuivre et qui s'adapte sur la chaudière, il est muni à sa partie supérieure d'un tuyau *c* qui communique avec un tuyau S en étain contourné en spirale et appelé *serpentin*. Ce serpentin est plongé dans une cuve V remplie d'eau froide ; la vapeur se condense dans ce tube et l'eau provenant de cette condensation en sort par son extrémité O. L'eau de la cuve doit être constamment renouvelée et à cet effet on y a adapté un tube *t* partant du fond de la cuve et se terminant par un entonnoir D. On y fait arriver un courant continu d'eau froide ; l'eau échauffée de la cuve, étant moins dense, s'écoule constamment par un tuyau O' placé à sa partie supérieure.

L'appareil étant monté et la chaudière remplie d'eau aux trois quarts, on lute parfaitement tous les joints et on fait bouillir l'eau. On rejette les premières portions distillées qui renferment les corps volatils, et on ne recueille l'eau distillée que lorsque l'oxyde d'acétyle et de plomb ne la blanchit plus. Au fur et à mesure que l'eau de la chaudière s'évapore, on la renouvelle par le robinet R. Pour obtenir de l'eau parfaitement pure, il faut la distiller dans des vases en métal et la condenser dans un serpentin en étain pur. Avec de l'eau de puits, il est bon d'ajouter un peu de chaux pour décomposer le chlorure de magnésium qui est volatil. On arrête la distillation, au moment où les sels en dissolution commencent à se décomposer.

§ 318. Les réactifs employés pour constater la pureté de l'eau, sont :

RÉACTIFS.	CORPS QU'ILS CONSTATENT.
Eau de chaux	Oxyde de carbonyle.
Eau de baryte	
Oxyde de nitryle et de plomb .	

Oxyde de sulfuryle.	Chlorure de baryum.
Oxyde de nitryle et d'argent. .	Chlore.
Oxyde d'oxalyle et d'ammonium.	Chaux.
Sulfure d'hydrogène . . . . Sulfure d'ammonium hydraté. .	} Métaux.
Chlorure d'auricum . . . . Chlorure de mercuricum . . . Chlorure de zinc	} Matières organiques.

I. DES OXYDES NÉGATIFS.

§ 319. Les oxydes négatifs ont reçu aussi le nom générique d'*acides*.

Les oxydes négatifs dérivent du type eau, en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif. Suivant que cette substitution porte sur une partie seulement de l'hydrogène du type ou sur la totalité de l'hydrogène, on les a nommés :

Dérivés primaires ou *acides hydratés*.

Dérivés secondaires ou *anhydrides*.

§ 320. Les dérivés primaires possèdent la propriété de faire la double décomposition avec les oxydes positifs ou bases, en échangeant l'hydrogène disponible qu'ils renferment, pour le radical positif des bases. Le produit de cette double décomposition est un *oxyde intermédiaire* ou *sel oxygéné*. L'hydrogène des acides hydratés, qui est ainsi susceptible d'être remplacé par son équivalent de radical positif, est appelé *hydrogène basique*.

On appelle *basicité* d'un acide, le nombre d'atomes hydrogène basique que renferme la molécule de l'acide ; et suivant que ce nombre d'atomes sera 1, 2 ou 3 l'acide sera dit : *monobasique*, *bibasique*, *tribasique ;* et dans ce cas, la molécule de l'acide dérive de 1, 2 ou 3 molécules d'eau.

L'anhydride correspondant aux acides monobasiques, bibasiques et tribasiques, sera lui-même monatomique, biatomique et triatomique.

Pour les chimistes qui admettent la théorie dualistique, cette division des acides d'après leur basicité peut paraître ne pas être fondée. Ainsi, l'oxyde de sulfuryle et d'hydrogène (acide sulfurique hydraté de ces chimistes) est représenté, par nous, par la formule brute SO^4H^2 représentant 2 volumes ; cet acide est bibasique et contient 2 atomes d'hydrogène basique susceptible d'être remplacé par une quantité équivalente de radical positif. Les dualistes donnent à l'acide acétique la formule $C^4H^6O^4,H^2$, ils le considèrent comme un acide bibasique ; Gerhardt dédouble cette formule de l'acide acétique qu'il considère comme monobasique et qu'il écrit $C^2H^3O^2,H$. Nous croyons avoir développé suffisamment au § 33 les motifs sur lesquels est fondée cette division des acides d'après leur basicité. Lorsqu'on examine, sous le même volume,

la composition de la vapeur de certains corps volatils qui correspondent aux acides, on remarque qu'ils renferment des quantités différentes de radical substitué à l'hydrogène basique :

$$1 \text{ molécule acide acétique} = O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right.$$

$$1 \text{ molécule acide sulfurique} = O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

Les radicaux acétyle C^2H^3O et sulfuryle SO^2 peuvent se combiner au chlore pour former deux chlorures dont la composition ramenée à 2 volumes sera :

Chlorure d'acétyle. . . . Cl,C^2H^3O
Chlorure de sulfuryle. . . Cl^2,SO^2

Si l'on remplace l'hydrogène basique de ces deux acides par le radical méthyle CH^3, on obtient deux sels qui, considérés sous le même volume, contiennent :

2 volumes:
- Oxyde d'acétyle et de méthyle . . . $O\left\{\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right.$
- Oxyde de sulfuryle et de méthyle . . $O\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right.$

Donc, sous le même volume, le chlorure d'acétyle contient une fois le radical chlore et le chlorure de sulfuryle deux fois ; de même deux volumes d'oxyde d'acétyle et de méthyle, et d'oxyde de sulfuryle et de méthyle renferment, le premier une fois le radical méthyle, le second deux fois. C'est ce qui nous conduit à représenter la molécule de l'acide acétique comme monatomique et la molécule de l'acide sulfurique comme biatomique.

Les dérivés secondaires ou anhydrides sont formés par la substitution d'un radical négatif à tout l'hydrogène. Ils sont monatomiques, biatomiques ou triatomiques, suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau. Nous avons donné des exemples au § 34 et nous avons vu que ces composés peuvent fixer de l'eau pour donner des dérivés primaires ou acides hydratés.

Certains oxydes négatifs triatomiques se comportent quelquefois comme des bases monatomiques. Nous citerons par exemple l'oxyde d'antimonicum; cet oxyde, qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix} Sb \\ Sb \end{matrix}\right.$, joue le rôle d'un acide tribasique vis-à-vis des bases fortes, mais il peut jouer le rôle d'une base monatomique en présence des acides puissants. Dans ce cas, nous le considérons comme un oxyde du radical SbO, et nous le représentons

par la formule $O\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$. Nous rappelerons ici ce que nous avons dit au § 21, qu'un corps peut avoir plusieurs formules rationnelles suivant le système de double décomposition qu'il doit représenter.

Dans l'étude des oxydes négatifs, nous examinerons, d'abord le dérivé secondaire, puis le dérivé primaire qui y correspond, et qui est formé par l'action de l'eau sur le dérivé secondaire.

§ 321. Nous diviserons les oxydes négatifs en trois grandes catégories suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau :

1° Les *oxydes négatifs monobasiques*.

2° Les *oxydes négatifs bibasiques*.

3° Les *oxydes négatifs tribasiques*.

Chacune de ces catégories sera subdivisée en séries homologues, chacune de ces séries renfermant les acides dont le radical négatif substitué à l'hydrogène renferme des éléments appartenant à la même série de métaux. Ainsi le groupe sulfurique contiendra les acides dont le radical négatif renferme du soufre, du sélénium et du tellure : le groupe chlorique, les acides dont le radical négatif est formé par le chlore, le brôme et l'iode, et ainsi de suite.

Chaque série se subdivise elle-même en un certain nombre de groupes suivant l'élément contenu dans le composé. Les groupes correspondants de la même série renferment des oxydes négatifs qui se correspondent et qui ont même mode de formation. Il pourra cependant arriver qu'un acide d'un groupe ne trouve pas son correspondant dans tous les autres groupes de la même série ; dans ce cas, les analogies chimiques, qui existent entre tous ces composés, font supposer que le terme manquant de ce groupe doit exister, mais que l'on n'a pas, jusqu'aujourd'hui, trouvé le moyen de le préparer ; il n'en est pas moins vrai que sa place est marquée dans le groupe.

Ainsi, par exemple, la série chlorique peut se subdiviser en quatre groupes :

Le groupe chlorique.
Le groupe brômique.
Le groupe iodique.
Le groupe fluorique.

Le groupe chlorique comprend quatre oxydes négatifs qui sont :

L'oxyde de perchloryle . . . . $O\begin{cases}ClO^3\\H\end{cases}$

L'oxyde de chloryle . . . . $O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases}$

L'oxyde de bichloryle . . $O\begin{cases}ClO\\H\end{cases}$

L'oxyde de chlore. . $O\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$

Le groupe brômique renferme deux oxydes négatifs :

L'oxyde de brômyle. $O\begin{cases}BrO^2\\H\end{cases}$

L'oxyde de brôme. . . $O\begin{cases}Br\\H\end{cases}$

Le groupe iodique en contient trois :

L'oxyde de periodyle $O\begin{cases}IoO^3\\H\end{cases}$

L'oxyde d'iodyle $O\begin{cases}IoO^2\\H\end{cases}$

L'oxyde de biiodyle. $O\begin{cases}IoO\\H\end{cases}$

Et on ne connaît aucun oxyde négatif formé par le fluor.

On voit donc que : dans le groupe brômique il manque deux termes correspondant à l'oxyde de perchloryle et à l'oxyde de bichloryle ; dans le groupe iodique nous ne trouvons pas d'analogue à l'oxyde de chlore ; enfin on ne connaît pas de composé formé par leur fluor. Mais l'analogie, qui existe entre le chlore, le brôme et l'iode, nous autorise à croire que ces termes manquants existent , seulement on ne connaît pas leur mode de préparation ; leur place est cependant marquée.

Telle est la classification que nous adopterons pour tous les composés chimiques, c'est celle qui nous paraît la plus rationnelle, la plus simple, la plus scientifique ; c'est la classification sériaire que Gerhardt a adopté pour les corps organiques. Pour bien comprendre cette classification, dit Gerhardt, qu'on dispose un jeu de cartes sur une table, en plaçant, sur une première ligne verticale, toutes les cartes d'une même couleur et parallèlement à celles-ci, les cartes semblables des autres couleurs. Les cartes de même couleur, mais de valeur différente, placées dans le sens vertical, représenteront une série de corps résultant les uns des autres et dissemblables (*séries hétérologues*) ; les cartes de couleurs différentes mais de même valeur, disposées horizontalement, représenteront une série de corps semblables, (*séries homologues*). Qu'une carte vienne à manquer dans le jeu, sa place n'en est pas moins marquée, et chacun peut, sans l'avoir vue s'en faire une idée exacte.

Cet exemple si simple est l'image de toute la classification chimique des corps composés ; et qui, non seulement a pour but de grouper mé-

thodiquement les corps déjà connus, mais encore, fait prévoir l'existence de corps inconnus dont elle fait à l'avance connaître les propriétés.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES OXYDES NÉGATIFS.

Nous ne donnerons dans ce chapitre que des généralités, sans nous arrêter sur les réactions spéciales, sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

§ 322. Les oxydes négatifs sont solides, liquides ou gazeux ; leur couleur est très-variable ; ils possèdent une odeur forte, une saveur piquante, dite saveur acide.

Les oxydes négatifs, qui ne sont pas décomposés par la chaleur, sont volatils mais à des températures très-variables ; les uns, comme l'oxyde de nitryle, se volatilisent à une basse température, d'autres, comme l'oxyde de bore, exigent une chaleur très-élevée.

§ 323. *Action de la chaleur.* — Les oxydes négatifs, dont le radical négatif est formé par l'azote ou un métal négatif de la série chlorique, sont décomposés par la chaleur ; quelques-uns mêmes, tels que les oxydes de la série chlorique, sont décomposés à une basse température et souvent avec explosion. Le résultat de la décomposition est alors de l'oxygène et le métal de l'acide, si la température est suffisante :

$$O\begin{cases}ClO^2\\ClO^2\end{cases} + O\begin{cases}ClO^2\\ClO^2\end{cases} = 2\,Cl,Cl + 5\,O,O$$

Oxyde de chloryle. Chlore. Oxygène.

Certains oxydes négatifs pourront perdre une partie de leur oxygène seulement, ce sont ceux qui, en perdant de l'oxygène, peuvent donner un oxyde plus stable. Par exemple, à la chaleur rouge, l'oxyde de sulfuryle perd de l'oxygène pour se transformer en oxyde de bisulfuryle, lequel est indécomposable par la chaleur.

$$O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases} = 2\,O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases} + 2\,O,O$$

Oxyde de sulfuryle. Oxyde de bisulfuryle. Oxygène.

§ 324. *Action de l'oxygène.* — L'oxygène sec, à la température ordinaire, n'a pas d'action sur les oxydes négatifs. Mais, à l'aide de la chaleur, certains oxydes pourront absorber de l'oxygène et donner un autre oxyde dont le radical négatif, substitué à l'hydrogène, sera au degré supérieur d'oxydation ; c'est ce qui arrivera si le nouvel oxyde, qui peut se former, est plus stable que le premier à la température à laquelle on opère. L'oxyde de phosphoricum brûle au contact de l'air en se transformant en oxyde de phosphoryle :

$$2\,O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. \quad + \quad 2\,O,O \quad = \quad O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right. \quad + \quad O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$$

Oxyde de phosphoricum. Oxygène. Oxyde de phosphoryle.

En présence de l'eau, l'oxygène pourra agir, à la température ordinaire, sur certains oxydes qui ne sont pas altérés par l'oxygène sec à l'aide de la chaleur. Si l'on abandonne, au contact de l'air, une dissolution dans l'eau de gaz oxyde de bisulfuryle, au bout de quelque temps il est transformé en oxyde sulfuryle.

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right. \; + \; 2\,O,O \; = \; O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right. \; + \; O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de bisulfuryle. Oxygène. Oxyde de sulfuryle.

L'air agit comme l'oxygène, mais avec moins d'énergie.

§ 325. *Action du soufre.* — Le soufre décompose un grand nombre d'oxydes négatifs, auxquels il prend l'oxygène en tout ou en partie ; on obtient alors de l'oxyde de bisulfuryle ou de l'oxyde de sulfuryle et le métal de l'oxyde, ou bien une combinaison de ce même métal avec le soufre si ce dernier est en excès, ou bien un oxyde moins oxygéné. Il agit de cette manière sur les oxydes formés par un métal des séries sulfurique, chlorique, phosphorique et ferrique :

$$4\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right. \; + \; 2\,S,S \; = \; 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right. \; + \; 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle. Soufre. Oxyde de bisulfuryle.

Avec l'oxyde de nitryle, on obtiendra de l'oxyde de sulfuryle et un composé de l'azote renfermant moins d'oxygène.

Avec l'oxyde d'arsénicum, on obtient de l'oxyde de bisulfuryle et du sulfure d'arsénicum :

$$4\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. \; + \; 9\,S,S \; = \; 3\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right. \; + \; 4\,S^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$$

Oxyde d'arsénicum. Soufre. Oxyde de bisulfuryle. Sulfure d'arsénicum.

Le soufre n'a pas d'action sur les oxydes négatifs formés par un des métaux appartenant aux séries carbonique et borique.

§ 326. *Action du chlore.* — Le chlore ne décompose aucun oxyde négatif à aucune température; cependant quelques-uns pourront être décomposés par le chlore en présence du carbone, alors ce dernier s'empare de l'oxygène de l'oxyde dont le métal se combine au chlore. Il agit de cette manière sur les oxydes dont le métal appartient aux séries borique, ferrique et stannique, et sur les oxydes de l'arsenic et de l'antimoine de la série phosphorique. Ainsi : lorsqu'on fait passer un cou-

rant de chlore sur un mélange d'oxyde de bore ou de silicium avec du charbon placé dans un tube chauffé au rouge, il se forme de l'oxyde de carbonyle ou du carbonyle et du chlorure de bore.

Mais si l'oxyde est en dissolution dans l'eau, le chlore pourra faire passer un grand nombre d'oxydes à un degré supérieur d'oxydation; dans ce cas, le chlore fait la double décomposition avec l'eau dont il prend l'hydrogène pour former du chlorure d'hydrogène, et l'oxygène est mis en liberté; de sorte que le chlore agit par l'oxygène de l'eau.

C'est ainsi que le chlore transforme l'oxyde de bisulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$ en oxyde de sulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$; mais son action n'est guère restreinte qu'aux oxydes de la série sulfurique.

Le brôme et l'iode agiront de la même manière que le chlore, mais avec moins d'énergie. L'iode diffère du brôme et du chlore en ce qu'il fait la double décomposition avec l'oxyde de nitryle pour se transformer en oxyde d'iodyle.

§ 327. *Action des métaux de la série phosphorique.* L'azote n'exerce aucune action sur les oxydes négatifs. Le phosphore et l'arsenic n'exercent aucune action sur les oxydes négatifs dont le radical est formé par un métal des séries sulfurique et borique. Mais ils décomposent presque tous les autres, s'emparent de leur oxygène en tout ou en partie pour former de l'oxyde de phosphoryle ou d'arsényle, et il reste le métal de l'oxyde qui pourra quelquefois se combiner au phosphore et à l'arsenic, ou bien un oxyde moins oxygéné. Ces doux corps décomposent les oxydes négatifs dont le radical est formé par un métal de la série chlorique; la décomposition a lieu avec explosion, et formation d'oxyde de phosphoryle et d'arsényle. Les oxydes négatifs formés par l'azote sont aussi décomposés par ces deux métaux; on obtient encore les mêmes composés avec dégagement de vapeurs nitreuses. L'arsenic transforme l'oxyde d'arsényle en oxyde d'arsénicum:

$$6\,O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}\right. + 4\,As,As = 5\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. + 5\,O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$$

Oxyde d'arsényle. Arsenic. Oxyde d'arsénicum.

Si le radical de l'oxyde est formé par l'antimoine, l'oxyde est décomposé par le phosphore et l'arsenic.

Enfin ces deux métaux négatifs font la double décomposition avec les oxydes dont le radical négatif est formé par un métal appartenant aux séries ferrique et stannique; et on obtiendra un oxyde double de phosphoryle ou d'arsényle et du métal, et une combinaison de l'arsenic ou du phosphore avec ce même métal.

L'antimoine se comporte comme l'arsenic ; il fait en outre la décomposition avec l'oxyde de sulfuryle à l'aide de la chaleur, et il se forme de l'oxyde de sulfuryle et d'antimoine et de l'oxyde de bisulfuryle qui se dégage.

§ 328. *Action du carbone et de l'hydrogène.* — L'hydrogène et le carbone décomposent presque tous les oxydes négatifs, il n'y a guère que les oxydes de bore et de silicium qui résistent à leur action. Alors ces deux métaux s'emparent de l'oxygène de l'oxyde en tout ou en partie pour former de l'eau, de l'oxyde de carbonyle ou du carbonyle, et il reste le métal de l'oxyde ou bien un oxyde renfermant moins d'oxygène. Ainsi par exemple :

Le carbone transforme l'oxyde de sulfuryle en oxyde de bisulfuryle. Nous expliquerons cette réaction par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, il se forme de l'oxyde de carbonyle et du sulfure de sulfocarbonyle :

$$2\,O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases} + 4\,C,C = 3\,O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + S^2\begin{cases}CS\\CS\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle. Carbone. Oxyde de carbonyle. Sulfure de sulfocarbonyle.

Le sulfure de sulfocarbonyle opère une seconde double décomposition avec 6 molécules d'oxyde de sulfuryle, pour former encore de l'oxyde de carbonyle et de l'oxyde de bisulfuryle :

$$S^2\begin{cases}CS\\CS\end{cases} + 6\,O^2\begin{cases}SO^2\\SO^2\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\CO\end{cases} + 8\,O^2\begin{cases}SO\\SO\end{cases}$$

Oxyde bisulfuryle.

L'hydrogène décompose l'oxyde d'arsénicum, et on obtient de l'eau et de l'arsenic. Dans une première double décomposition, l'hydrogène s'échange contre de l'oxygène pour donner de l'eau et de l'arséniure d'hydrogène.

$$2\,O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 12\,H,H = 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 4\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Oxyde d'arsénicum. Hydrogène. Eau. Arséniure d'hydrogène.

L'arséniure d'hydrogène opère immédiatement une seconde double décomposition avec deux autres molécules d'oxyde d'arsénicum pour former de l'eau et de l'arsenic :

$$4\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 2\,O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} = 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 4\,As,As$$

§ 329. *Action du bore et du silicium.* — L'action de ces métaux sur les oxydes négatifs est peu connue.

§ 330. *Action des métaux positifs.* — Ces métaux, pouvant donner des oxydes positifs par leur combinaison avec l'oxygène, il en résulte que, dans leur action sur les oxydes négatifs, ils formeront toujours un sel dont le radical négatif est le même que celui de l'oxyde négatif, et qui a le métal positif pour radical de baso.

§ 331. *Action des platiniques.* — Les métaux de la série platinique n'ont aucune action sur les oxydes négatifs.

§ 332. *Action des métaux de la série cuivrique.* — Ces métaux ne sont attaqués que par l'oxyde de sulfuryle concentré et à chaud, et les oxydes négatifs des séries chlorique, nitrique et phosphorique. On obtient un sel oxygéné dont le radical négatif est le même que celui de l'acide, et un oxyde négatif contenant moins d'oxygène, ou bien une combinaison du métal positif avec le métal négatif de l'oxyde. Ainsi : avec l'oxyde de sulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}\right.$, on obtient un sel qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\M^2\end{matrix}\right.$ et il se dégage de l'oxyde de bisulfuryle $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\SO\end{matrix}\right.$.

Avec de l'oxyde de phosphoryle $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$; il se forme un sel dont la composition est $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\R^3\end{matrix}\right.$ est un phosphure $Ph\left\{\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right.$.

§ 333. *Action des métaux de la série stannique.* — Les métaux positifs de cette série ne sont attaqués que par les oxydes négatifs du soufro, et ceux des métaux des séries chlorique et phosphorique. On obtient encore un sel et un oxyde négatif moins oxygéné ou une combinaison du métal positif avec le métal négatif de l'oxyde négatif. L'étain fait exception avec l'oxyde de nitryle, il donne lieu à un oxyde négatif dont le radical négatif est formé par le métal.

Le zinc seul est attaqué par l'oxyde de sulfuryle étendu d'eau, et on obtient un sel avec un dégagement d'hydrogène.

Nous ne donnons ici que des généralités, nous reviendrons plus tard sur toutes ces réactions spéciales.

§ 334. *Action des métaux de la série ferrique.* — Ces métaux positifs sont attaqués par un grand nombre d'oxydes négatifs ; ils leur enlèvent de l'oxygène pour former un oxyde positif, lequel fait la double décomposition avec l'oxyde négatif pour former un sel oxygéné. C'est ce qui arrivera avec l'oxyde de sulfuryle et l'oxyde de nitryle.

D'autres fois, ils donneront encore un sel, mais en enlevant tout l'oxygène à une partie do l'oxyde négatif ; alors le métal négatif de ce dernier ce combine au métal positif ; ainsi avec l'oxyde de phos-

phoryle, on obtiendra un oxyde double de phosphoryle et du métal, et un phosphure.

Si l'oxyde négatif est très-peu stable, on obtiendra seulement une combinaison du métal de l'oxyde avec le métal réagissant et l'oxygène se dégage. Avec l'oxyde do chloryle, il se formera un chlorure et l'oxygène est mis en liberté. Ces métaux peuvent enlever une partie de l'oxygène à l'oxyde de carbonyle, pour le transformer en carbonyle.

Ils n'ont pas d'action sur les oxydes négatifs du bore et du silicium ; cependant, lorsqu'on chauffe un mélange de ces oxydes avec du fer et du charbon, il se forme un borure et un siliciure de fer.

Ces métaux se comportent avec l'oxyde de sulfuryle étendu d'eau, de la même manière que le zinc, il se forme un oxyde de sulfuryle et du métal et il se dégage de l'hydrogène.

Les métaux de la série aluminique se comportent de la même manière que les précédents, avec les oxydes négatifs.

§ 335. *Action des métaux des séries potassique et barytique.* — Ces métaux décomposent, on pourrait presque dire tous les oxydes négatifs, avec énergie, en donnant un sel oxygéné et un oxyde négatif renfermant moins d'oxygène, ou bien le métal de l'oxyde, ou bien encore une combinaison du métal de l'oxyde avec le métal négatif.

Certains oxydes négatifs étendus d'eau, pourront donner un sel oxygéné et un dégagement d'hydrogène.

I. DES OXYDES NÉGATIFS MONOBASIQUES.

§ 336. Ces composés dérivent d'une molécule d'eau en substituant un radical négatif à l'hydrogène ; suivant que cette substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène du type, on obtient : les *dérivés primaires* ou *oxydes hydratés,* et les *dérivés secondaires* ou *oxydes anhydres* ou *anhydrides.*

Les oxydes négatifs monobasiques sont divisés en deux séries :

A. — La *série nitrique.*

B. — La *série chlorique.*

A. — SÉRIE NITRIQUE.

§ 337. La série nitrique ne comprend qu'un seul groupe d'oxydes négatifs que nous nommerons *groupe nitrique.*

GROUPE NITRIQUE.

§ 338. Le groupe nitrique comprend deux composés qui sont :

L'oxyde de nitryle — Dérivé primaire . . . . $O\begin{cases}AzO^2\\ H\end{cases}$

L'oxyde de nitryle — Dérivé secondaire . . . . $O\begin{cases}AzO^2\\ AzO^2\end{cases}$

L'oxyde de binitryle — Dérivé primaire . . . . $O\begin{cases}AzO\\ H\end{cases}$

L'oxyde de binitryle — Dérivé secondaire . . . . $O\begin{cases}AzO\\ AzO\end{cases}$

Tous ces composés sont très-peu stables, ils sont décomposés par la chaleur et par tous les composés avides d'oxygène. Par leur décomposition au moyen de la chaleur. ils se transforment en radical nitryle ; ce dernier est lui-même décomposé, à une température plus élevée, en azote et oxygène.

OXYDE DE NITRYLE.

§ 339. Cet oxyde est généralement connu sous le nom *d'acide nitrique* ou *azotique*. Il dérive d'une molécule d'eau, en remplaçant l'hydrogène par le radical nitryle AzO^2; si tout l'hydrogène est remplacé par ce radical, on obtient le dérivé secondaire; si une partie seulement de l'hydrogène est remplacé, on obtient le dérivé primaire.

OXYDE DE NITRYLE DÉRIVÉ SECONDAIRE $= O\begin{cases}AzO^2\\ AzO^2\end{cases}$

Synonymie. — Acide nitrique anhydre.

§ 340. *Composition de l'oxyde de nitryle.* — Pour déterminer la composition de l'oxyde de nitryle, on prend une certaine quantité d'oxyde de nitryle hydraté dans lequel on place un poids connu d'oxyde de plomb. Lorsque tout l'oxyde de plomb est dissous, on évapore la liqueur à sec, il reste de l'oxyde de nitryle et de plomb anhydre que l'on pèse; l'augmentation de poids de l'oxyde do plomb indique celui de l'oxyde de nitryle qu'il a absorbé. Si P est le poids de l'oxyde de plomb et Q celui de l'oxyde de nitryle et de plomb, Q — P sera la quantité d'oxyde de nitryle absorbée.

Pour déterminer la quantité d'azote contenue dans l'oxyde de nitryle et de plomb, on chauffe celui-ci avec un excès de cuivre; il se décompose en oxyde de plomb, en oxygène qui se combine au cuivre et en azote qui se dégage. On recueille l'azote pour en déterminer le volume duquel on déduit le poids de ce gaz que nous représenterons par R. Le poids de l'oxygène combiné à l'azote dans l'oxyde de nitryle sera donc :

Q — P — R. Par une proportion on déterminera la composition de l'oxyde de nitrylo en centièmes; on trouve ainsi qu'il contient :

Azote . . .	25,92
Oxygène . .	74,08
	100,00

On peut calculer aisément la composition en atomes de l'oxyde de nitrylo, le poids atomique de l'azote étant 14,04 et celui de l'oxygène 16; la quantité d'oxygène qui se combine à 2 atomes d'azote sera :

$$25{,}92 : 74{,}08 = 28{,}08 : x$$

$x = 80$ ou 5 atomes d'oxygène.

Donc 2 atomes d'azote se trouvent combinés à 5 atomes d'oxygène dans l'oxyde de nitryle.

Il sera aussi aisé de déterminer sa composition en volumes, car le nombre d'atomes des deux gaz, étant dans le rapport de 2 et 5, les volumes seront aussi dans le même rapport, c'est-à-dire que 2 volumes d'azote se sont combinés à 5 volumes d'oxygène. En effet :

2	volumes d'azote	pèsent . .	1,9426
5	» d'oxygène	» . .	5,5280
			7,4706

Si l'on pose pour la proportion :

$$7{,}4706 : 1{,}9426 = 100 : x$$

on trouvo $x = 25{,}99$ quantité à peu près égale à celle que nous avons trouvée plus haut dans 100 parties d'oxyde do nitryle.

§ 341. *Propriétés.* — L'oxyde de nitryle anhydre est un corps solide, incolore, il cristallise en prismes droits à bases rhombes; il se fond à 30°, il bout à 47°, à une température plus élevée il se décompose et on obtient de l'oxygène et du nitryle :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. = O,O + 2\,AzO^2,AzO^2$$

Il se combine à l'eau avec un fort dégagement de chaleur pour former de l'oxyde de nitryle dérivé primaire :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Il absorbe l'humidité de l'air avec énergie.

L'oxyde de nitryle anhydre est très-difficile à préparer et à conserver; on le conserve dans un tube fermé et dans un endroit froid et encore il fait souvent explosion pour peu que la température s'élève, et il se décompose en oxygène et nitryle.

§ 342. *Préparation.* — M. Sainte-Claire Deville a préparé l'oxyde de nitryle anhydre en décomposant, par le chlore sec, l'oxyde de nitryle et d'argent. Pour que la réaction s'opère, il faut une température de 95°, et c'est ce qui rend cette préparation difficile, parce que l'oxyde de nitryle se décompose à une température très-peu supérieure à celle de sa formation.

L'appareil de M. Deville se compose d'un ballon B d'une capacité d'environ 25 litres et rempli de chlore sec (fig. 54). On y fait arriver un filet d'oxyde de sulfuryle d'un vase A pour en chasser le chlore. Ce gaz traverse ensuite trois tubes C remplis de chlorure de calcium où il se déssèche. Il passe de là à travers un tube en U D en verre et chauffé à 95° dans un bain d'eau recouvert d'huile pour diminuer son évaporation, ce tube renferme de l'oxyde de nitryle et d'argent fondu. L'oxyde de nitryle anhydre, qui se dégage, va se condenser dans un tube E muni d'une boule *a* et plongé dans un mélange de glace et de sel. L'appareil se termine par un tube à boules de Liebig F contenant de l'oxyde de sulfuryle et par un tube de dégagement qui amène le chlore dans une solution de potasse. On doit faire écouler lentement l'oxyde de sulfuryle, 2 1/2 litres par vingt-quatre heures. On termine l'opération, lorsque le tube E est obstrué par les cristaux d'oxyde de nitryle, alors on le ferme à la lampe en *b* et en *c*.

Il se produit ici deux doubles décompositions successives. Du chlore s'échange d'abord contre l'argent, pour former du chlorure de nitryle et de l'oxyde de chlore et d'argent qui se dédouble aussitôt en chlorure d'argent et oxygène :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. + 2\,Cl.Cl = 2\,Cl,AzO^2 + \frac{2\,Cl,Ag}{O,O}$$

Le chlorure de nitryle échange aussitôt son radical nitryle pour le radical argent de deux molécules d'oxyde de nitryle et d'argent, et cette seconde double décomposition donne :

$$2\,Cl,AzO^2 + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right. = 2\,Cl,Ag + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.$$

On ne pourrait expliquer cette réaction par une substitution.

OXYDE DE NITRYLE DÉRIVÉ PRIMAIRE $= O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$

§ 343. Nous l'appellerons communément *oxyde de nitryle mono-hydrique*, pour le distinguer de l'oxyde de nitryle tétra-hydrique dont nous parlerons plus loin. Les chimistes l'appellent *acide nitrique monohydraté, acide nitrique premier hydrate, acide nitrique fumant.*

§ 344. *Propriétés physiques.* — L'oxyde de nitryle mono-hydrique est liquide à la température ordinaire, à 50° en dessous de 0° il se congèle en une substance blanche syrupeuse ; il est incolore quand il est pur, mais la lumière le décompose en formant du nitryle qui le colore en jaune. A 20° sa densité est de 1,521, il bout à 86°.

L'oxyde de nitryle possède une odeur forte, une saveur caustique, il est très-corrosif, c'est un poison violent. Il détruit les tissus animaux avec énergie, il colore la peau en jaune et cette tache ne part que par le renouvellement de l'épiderme. Il colore en jaune toutes les substances organiques, même l'indigo qui résiste aux acides les plus violents, c'est pourquoi on se sert de la dissolution d'indigo dans l'oxyde de sulfuryle pour constater la présence de l'oxyde de nitryle.

Propriétés chimiques. — A une température supérieure à 86°, l'oxyde de nitryle se décompose et abandonne de l'oxygène pour se transformer en nitryle.

Dans cette réaction, l'oxyde de nitryle se décompose en oxyde de nitryle tétra-hydrique et en oxyde de nitryle anhydre qui se dédouble aussitôt, par la chaleur, en oxygène et nitryle :

$$8\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 8\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = 2\,O^5\begin{cases}Az^2O^4\\H^6\end{cases} + \frac{6\,AzO^2,AzO^2}{3\,O,O}$$

Si la chaleur est plus forte, par exemple si l'on fait passer des vapeurs d'oxyde de nitryle dans un tube chauffé au blanc, il se décompose complètement et on obtient de l'azote et de l'oxygène :

$$2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = Az,Az + \frac{5\,O,O}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

La lumière lui fait subir la même décomposition qu'une chaleur faible, et le transforme en nitryle qui le colore en jaune ; mais cette décomposition s'arrête à un certain point parce que l'oxyde s'affaiblit et que l'oxyde tétra-hydrique n'est plus décomposé par la lumière.

Ainsi l'oxyde de nitryle mono-hydrique est de l'oxyde de nitryle anhydre plus de l'eau. On ne peut lui enlever cette eau pour le transformer en oxyde anhydre, même en le distillant avec de l'oxyde de sulfuryle concentré ou de l'oxyde de phosphoryle anhydre, parceque l'oxyde de nitryle anhydre formé est immédiatement décomposé par la chaleur.

L'oxyde de nitryle est donc un corps très-oxydant, aussi est-il décomposé par tous les métaux négatifs avides d'oxygène, à l'aide de la chaleur. Pour expliquer ces réactions, nous supposerons qu'il se produit

deux doubles décompositions successives. D'abord l'oxyde de nitryle est décomposé par la chaleur en azote et oxygène :

$$O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\end{cases} = 2\,Az,Az + 5\,O,O$$

C'est cet oxygène, à l'état naissant, qui se combine alors au métal. Ainsi, si l'on fait passer un courant d'hydrogène et de vapeurs d'oxyde de nitryle dans un tube chauffé au rouge, il se produit une détonation due à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène provenant de la décomposition de l'oxyde de nitryle, et il se forme de l'eau :

$$5\,O,O + 10\,H,H = 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 5\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}.$$

C'est de cette manière que l'oxyde de nitryle est décomposé à l'aide de la chaleur par le soufre, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le charbon, le bore et le silicium, il se produit un composé moins oxygéné tel que du nitryle ou du binitryle et de l'oxyde de sulfuryle, d'iodyle, de phosphoryle, d'arsényle, de carbonyle, de bore ou de silicium. Avec le charbon en poudre et sec, la décomposition a lieu avec déflagration ; si l'on projette un charbon ardent sur de l'oxyde de nitryle fumant, il continue à brûler avec beaucoup d'éclat. L'oxygène, le chlore, le brôme et l'azote n'exercent au contraire aucune action sur l'oxyde de nitryle monohydrique.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les métaux positifs ne décomposent pas l'oxyde de nitryle mono-hydrique. C'est ainsi que le fer, le bismuth et l'étain peuvent se conserver dans ce liquide même bouillant sans altération, mais si l'on ajoute de l'eau, l'action commence avec énergie. Pour expliquer ce phénomène, on dit qu'il se produit un sel insoluble dans l'oxyde nitryle, ce sel enveloppe le métal et le préserve du contact de l'oxyde ; si l'on ajoute de l'eau, ce sel s'y dissout et met par conséquent la surface du métal à nu. Le cuivre n'est point attaqué par l'oxyde de nitryle pur d'une densité minimum de 1,070, à la température de 20°, mais si l'on fait arriver un courant de binitryle sur le cuivre, ou si l'on y verse quelques gouttes d'un sel de binitryle en solution concentrée, l'action commence aussitôt et peut se propager longtemps. Le zinc cependant est attaqué avec violence par l'oxyde de nitryle mono-hydrique. Dans cette action l'oxyde de nitryle est décomposé en nitryle, binitryle ou azote, et en oxygène qui oxyde le métal, cet oxyde fait la double décomposition avec l'oxyde de nitryle non décomposé, pour former un sel de nitryle. Quelques métaux donnent lieu, comme nous le dirons plus loin, à la formation d'un oxyde négatif.

L'oxyde de nitryle mono-hydrique exerce une action toute spéciale sur le papier et le coton. Si l'on trempe du coton ou de la ouate dans ce liquide, il devient transparent, si on le lave ensuite à grande eau, il prend l'aspect du parchemin. Ce corps, étant séché, brûle avec une grande vivacité. il constitue ce qu'on appelle le *coton poudre*.

Action de l'eau. — L'oxyde de nitryle mono-hydrique possède une grande affinité pour l'eau, il absorbe l'humidité de l'air en répandant des fumées blanches, de là le nom *d'acide nitrique fumant* qu'on lui a donné. Sa combinaison avec l'eau a lieu avec dégagement de chaleur ; la réaction se produit contre 4 molécules d'oxyde de nitryle et 6 molécules d'eau pour former 2 molécules d'un composé qui contient plus d'eau que l'oxyde de nitryle monohydrique, et qui a pour formule $O^5 \left\{ \begin{matrix} Az^2O^4 \\ H^8 \end{matrix} \right.$:

$$4\,O\left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ H \end{matrix} \right. + 6\,O\left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. = 2\,O^5\left\{ \begin{matrix} Az^2O^4 \\ H^8 \end{matrix} \right.$$

Nous nommerons ce composé oxyde de nitryle tétra-hydrique.

L'affinité de l'oxyde de nitryle fumant pour l'eau est tellement grande, qu'il enlève l'eau de dissolution à plusieurs sels, de manière que ceux-ci se précipitent ; ainsi, il précipite de leur dissolution concentrée : l'oxyde de nitryle et de baryum, l'oxyde de nitryle et de calcium, etc.

§ 345. *Préparation.* — Pour préparer l'oxyde de nitryle mono-hydrique, on chauffe un mélange d'oxyde de nitryle et de potassium ou de sodium et d'oxyde de sulfuryle concentré marquant 66° à l'aréomètre Beaumé, on condense les vapeurs d'oxyde de nitryle qui se dégagent.

On introduit d'abord, dans une cornue en verre, 100 parties d'oxyde de nitryle et de potassium ou de sodium pulvérisé, puis on y ajoute 97 parties d'oxyde de sulfuryle ; on doit verser ce dernier au moyen d'un entonnoir long (fig. 55) pour éviter qu'il n'en coule sur les parois du col de la cornue, sans quoi il se mélangerait à l'oxyde de nitryle pendant la distillation. On pose la cornue sur un fourneau (fig. 56) et on la chauffe bien graduellement avec quelques charbons ; on adapte à la cornue un récipient R que l'on rafraîchit constamment par un courant d'eau froide. La réaction a lieu à une température inférieure à 126°.

Dans les premiers moments il se forme des vapeurs rouges dont la production peut être attribuée à deux causes. Avant que tout le sel ne soit fondu, les premières portions d'oxyde de nitryle se trouvent en présence d'une grande quantité d'oxyde de sulfuryle qui, en raison de sa grande affinité pour l'eau, l'enlève à l'oxyde de nitryle et celui-ci se décompose, par suite, en oxygène et nitryle. Ces vapeurs rouges peu-

vent aussi provenir de ce que le sel n'est pas pur, il peut contenir du chlorure de potassium ou de sodium qui donne lieu à du chlorure d'hydrogène, celui-ci forme avec l'oxyde de nitryle un composé rouge nommé *eau régale*. A ces vapeurs rouges succèdent des vapeurs blanches d'oxyde de nitryle qui vont se condenser dans le récipient. Enfin les vapeurs rutilantes reparaissent et l'opération est terminée. Ces dernières proviennent de ce que tout le sel étant presque décomposé, on doit élever la température pour faire réagir l'oxyde de sulfuryle sur les dernières portions du sel non décomposées. Cette élévation de température décompose l'oxyde de nitryle en oxygène et nitryle rouge.

Avec les quantités de substances employées, on obtient la réaction suivante :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de nitryle et de potassium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle, de potassium et d'hydrogène.	Oxyde de nitryle.

Une partie seulement de l'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle est remplacée par le radical potassium. Théoriquement on devrait employer une quantité double d'oxyde de nitryle et de potassium, afin que les 2 atomes d'hydrogène basique soient remplacés par 2 atomes de potassium et on devrait avoir :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Mais les choses ne se passeraient pas ainsi ; la moitié seulement du sel prendrait part à la réaction et on obtiendrait :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

et il resterait une moitié de l'oxyde de nitryle et de potassium non décomposée.

Pour opérer la décomposition totale du sel, il faudrait chauffer à une température supérieure a 126° et, dans ce cas, l'oxyde de nitryle serait décomposé, comme nous l'avons vu, en oxygène et nitryle.

L'oxyde de nitryle ainsi obtenu n'est pas pur, il renferme du nitryle, de l'oxyde de sulfuryle et du chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène provient de ce que le sel de nitryle est rarement pur, il renferme toujours du chlorure de sodium.

Pour le purifier du nitryle, on le distille dans une cornue en verre

avec du suroxyde de plomb, à une température peu élevée ; ce dernier décompose le nitryle pour former de l'oxyde de nitryle et de plomb qui reste dans la cornue :

$$AzO^2,AzO^2 + O\left\{\begin{matrix}PbO\\Pb\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right.$$

Suroxyde de plomb. — Oxyde de nitryle et de plomb.

Pour le purifier de l'oxyde de sulfuryle et du chlorure d'hydrogène, on l'agite avec un peu d'oxyde de nitryle et de plomb en poudre fine et on soumet le mélange à la distillation :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle. — Oxyde de nitryle et de plomb. — Oxyde de sulfuryle et de plomb. — Oxyde de nitryle.

$$Cl,H + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Pb\end{matrix}\right. = Cl,Pb + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Chlorure d'hydrogène. — Chlorure de plomb.

On doit arrêter l'opération avant que tout le liquide soit distillé, parce que l'élévation de température détruirait l'oxyde de nitryle.

OXYDE DE NITRYLE TÉTRA-HYDRIQUE.

§ 346. C'est celui-là que l'on trouve généralement dans le commerce et qui est employé dans les arts ; on le connait vulgairement sous le nom *d'eau forte*.

Sa formule est $O^5\left\{\begin{matrix}Az^2O^4\\H^8\end{matrix}\right.$.

C'est de l'oxyde de nitryle mono-hydrique plus de l'eau, on l'obtient en ajoutant à ce dernier le 4/10 de son volume d'eau.

§ 347. *Propriétés physiques.* — L'oxyde de nitryle tétra-hydrique est un liquide incolore, d'une odeur faible, sa densité est de 1,42. Il bout à à 120° ; il est très-stable, on peut le faire bouillir et le distiller sans le décomposer, c'est pourquoi l'oxyde de nitryle mono-hydrique ne se décompose que partiellement lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il laisse pour résidu, dans la cornue, do l'oxyde de nitryle tétra-hydrique qui distille sans altération :

$$4\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}Az^2O^4\\H^8\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.$$

Mais l'oxyde de nitryle anhydre formé se dédouble, par la chaleur, en nitryle et oxygène :

$$3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. \quad + \quad 3\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. \quad = \quad 6\,AzO^2,AzO^2 \quad + \quad 6\,O,O$$

§ 348. *Propriétés chimiques.* — L'oxyde de nitryle tétra-hydrique est donc de l'oxyde de nitryle mono-hydrique plus de l'eau, mais c'est de l'eau combinée que l'on ne peut chasser par l'évaporation ; pour la lui enlever il faut le mettre en présence d'un corps qui a beaucoup d'affinité pour l'eau, tels que l'oxyde de sulfuryle concentré et l'oxyde de phosphoryle anhydre.

Il se comporte avec les métaux négatifs comme l'oxyde de nitryle mono-hydrique, c'est-à-dire qu'il est décomposé par les corps qui ont beaucoup d'affinité pour l'oxygène, comme le soufre, l'iode, le phosphore, l'arsenic, l'hydrogène et le carbone. Il n'est pas décomposé par l'oxygène, le chlore, le brôme et l'azote.

Lorsqu'on traite l'antimoine par l'oxyde de nitryle concentré et à chaud, on obtient de l'oxyde d'antimonicum. L'antimoine est encore oxydé par l'oxygène de l'oxyde de nitryle.

L'oxyde de nitryle est le meilleur dissolvant du bismuth qu'il transforme en sel de nitryle.

L'oxyde de nitryle d'une densité de 1,42 exerce une action puissante sur tous les métaux positifs excepté l'or, le platine, le ruthénium, le rhodium, l'irridium, le chrôme, le tungstène, le tantale et le titane ; l'action est tellement vive sur la limaille de fer qu'elle devient incandescente. La réaction a lieu entre le radical de l'acide qui abandonne de l'oxygène et le métal, on obtient un oxyde de nitryle et du métal et un oxyde moins oxygéné, tels que l'oxyde de binitryle, du nitryle, du binitryle et même de l'azote, suivant la température, l'affinité du métal pour l'oxygène et le degré de concentration de l'oxyde de nitryle.

Les métaux des deux premières séries sont attaqués violemment par l'oxyde de nitryle même très-étendu ; il en résulte un oxyde de nitryle et du métal, et un dégagement de vapeurs nitreuses si l'acide est très-concentré, ou de l'hydrogène si l'acide est étendu. Dans ce dernier cas, nous expliquons le dégagement d'hydrogène par deux doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, on obtient de l'oxyde de nitryle et du métal et un hydrure du même métal :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. \quad + \quad M,M \quad = \quad O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\M\end{matrix}\right. \quad + \quad H,M.$$

Mais l'hydrure, en présence d'une autre molécule d'oxyde de nitryle

donne lieu à une seconde molécule d'oxyde de nitryle et du métal et à de l'hydrogène :

$$H,M \; + \; O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} \; = \; O\begin{cases}AzO^2\\M\end{cases} \; + \; H,H.$$

Les métaux de la 3ᵉ série se comportent de la même manière.

L'oxyde de nitryle d'une densité de 1,42 attaque avec énergie les métaux positifs de la quatrième série à l'exception du chrôme et du tungstène, il se produit de l'oxyde de nitryle et du métal et un dégagement abondant de vapeurs rutilantes. Dans ce cas, le radical positif du sel a toujours son équivalent maximum en hydrogène ; ainsi, avec le fer, on obtiendra de l'oxyde de nitryle et de ferricum $O\begin{cases}AzO^2\\ \frac{2}{3}\,Fe\end{cases}$. Avec le nickel la réaction est beaucoup plus lente. En présence de ces métaux, l'oxyde de nitryle est décomposé en oxygène et vapeurs nitreuses (§ 344). L'oxygène se porte sur le métal pour former un oxyde :

$$4\,Fe,Fe \; + \; 3\,O,O \; = \; 2\,O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$$

Cette oxyde se combine à l'oxyde de nitryle non décomposé pour former un sel :

$$2\,O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} \; + \; 12\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} \; = \; 12\,O\begin{cases}AzO^2\\ {}_{2/3}\,Fe\end{cases} \; + \; 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si l'oxyde de nitryle est étendu d'eau, de manière à avoir une densité de 1,10, il agit d'une manière toute spéciale sur le fer à 100°, il ne se dégage pas d'hydrogène, et on obtient de l'oxyde double de nitryle et de ferrosum et de l'oxyde de nitryle et d'ammonium.

Le métal réagit dans ce cas, sur l'oxyde de nitryle et sur l'eau.

Par son action sur l'oxyde de nitryle, il donne lieu à un sel de nitryle $O\begin{cases}AzO^2\\Fe\end{cases}$ et à un dégagement d'azote ; l'oxyle de nitryle est décomposé sous l'influence du métal et de la chaleur, en oxygène et azote ; l'oxygène se porte sur le métal pour former un oxyde qui, avec l'acide, donne un sel.

Le métal décompose en même temps l'eau, en oxygène qui forme un oxyde du métal et par suite un sel de nitryle, et en hydrogène. L'azote et l'hydrogène à l'état naissant se combinent pour former de l'ammoniaque.

$$Az,Az \; + \; 3\,H,H \; = \; 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Mais l'ammoniaque, en présence de l'oxyde de nitryle, donne lieu à de l'oxyde nitryle et d'ammonium,

$$2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + 2\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = 2\,O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases}$$

Oxyde de nitryle et d'ammonium.

Lorsqu'on introduit une lame de fer dans de l'oxyde de nitryle fumant tenant en dissolution de l'oxydo de binitryle, il acquiert la propriété de ne plus être attaqué par les acides ; on a donné à cet état du fer, le nom de *fer passif*. On rend aussi le fer passif en le plongeant dans une dissolution d'oxyde de nitryle et d'argent. Mais si l'on introduit ce fer dans de l'oxyde de nitryle étendu et si on le touche avec un morceau de fer ordinaire, il reprend immédiatement ses propriétés premières et l'action commence aussitôt. On explique ce phénomène en admettant que le fer change d'état électrique, et qu'il devient électronégatif.

Le vanadium se dissout aussi dans l'oxyde de nitryle, en donnant uno liqueur bleue.

Le molybdène s'y dissout également, il se produit un sel do nitryle si le métal est en excès, et de l'oxyde de molybdyle si l'oxyde de nitryle domine, parce qu'alors l'oxygène, provenant de sa décomposition, est en quantité suffisante pour suroxyder le métal.

L'oxyde de nitryle attaque aussi les métaux positifs de la cinquième série.

Le zinc est attaqué par l'oxyde de nitryle; si codernier est concentré, la réaction est tellement vive qu'il y a production de lumière et que la matière est projetée du vase, il se dégage des vapeurs rutilantes. Si l'oxyde est étendu, le zinc s'y dissout et il se dégage un mélange de tétranitryle et de binitryle. Le cadmium se dissout également dans l'oxyde de nitryle.

L'étain n'est pas attaqué par l'oxyde de nitryle fumant. Si l'oxyde marque 40° à l'aéromètre de Beaumé, la réaction est très-vive, il se dégage des vapeurs rutilantes très-abondantes, et il se forme un composé blanc, insoluble, qui est analogue à celui qui se forme avec l'antimoine et le molybdène et qui est de l'oxyde de stannyle. Dans ce cas, l'oxyde de nitryle se décompose encore, en présence du métal, en vapeurs nitreuses ou azote et oxygène. Ce dernier, en se combinant au métal, donne lieu à de l'oxyde de stannyle :

$$4\,Sn,Sn + 4\,O,O = 2\,O^2\begin{cases}Sn^2O\\Sn^2O\end{cases}$$

Lorsque l'oxyde de nitryle est étendu de manière à avoir une densité

de 1,10, il agit sur l'étain comme sur le fer, c'est-à-dire qu'il se produit de l'oxyde de nitryle et d'étain et de l'amoniaque.

L'oxyde de nitryle est le meilleur dissolvant du plomb, l'action a lieu à froid, il se dégage du binitryle en vapeurs rutilantes et il se produit de l'oxyde de nitryle et de plomb soluble.

L'oxyde de nitryle est le meilleur dissolvant des métaux de la sixième série, il les dissout même à la température ordinaire. Si l'oxyde de nitrylo est étendu, on obtient un dégagement de binitryle pur avec production d'un oxyde de nitryle et du métal soluble. Nous expliquerons cette réaction par deux doubles décompositions. En présence du métal, l'oxyde de nitryle est d'abord décomposé en binitrylo et oxygène :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = \frac{2\,AzO,AzO}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 3\,O,O$$

L'oxygène oxyde le cuivre et le transforme en oxyde de cupricum $O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$ qui, avec l'oxyde de nitryle non décomposé, donne do l'oxyde de nitryle et de cupricum :

$$O\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Cu\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Si l'oxyde était plus concentré, on n'obtiendrait plus du binitryle pur, il serait mélangé d'oxyde de binitryle, d'azote et de vapeurs nitreuses.

Le mercure et l'argent se comportent commo le cuivre ; mais, avec le mercure, on obtient des produits différents suivant la concentration de l'oxyde, les quantités employées et la température. A froid et si le mercure est en excès on obtiendra do l'oxyde de nitryle et de mercurosum ; à chaud et si l'acide prédomine il se formera de l'oxydo do nitryle et de mercuricum, et la liqueur devient verte par la dissolution de l'oxyde do binitryle dans le nitryle formé.

L'oxydo de nitryle n'attaque que quelques métaux de la septième série, qui sont l'osmium et le palladium et encore l'action n'a lieu que si l'oxydo est concentré et à l'aide de la chaleur.

L'oxyde de nitrylo pur agit avec moins d'énergie sur les métaux positifs que celui qui contient en dissolution du nitryle ; celui-ci étant moins stable que l'oxyde de nitryle augmente l'action oxydanto de ce dernier.

§ 349. Lorsqu'on mêle de l'eau avec l'oxyde de nitryle tétra-hydrique et qu'on soumet le mélange à la distillation, l'eau que l'on a ajoutée distille d'abord seule à 100°, alors seulement l'oxyde de nitryle tétra-hydrique distille sans altération.



OXYDE DE BINITRYLE $= O\left\{\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right.$

§ 350 Il dérive d'une molécule d'eau par la substitution du radical binitryle (AzO) à l'hydrogène ; sa formule est donc :

Dérivé primaire $= O\left\{\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right.$ Oxyde hydraté.

Dérivé secondaire $= O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right.$ Oxyde anhydre.

Sa composition a été établie par Guay-Lussac. Si l'on fait arriver, dans une dissolution alcaline, 4 volumes de binitryle et 1 volume d'oxygène, ces deux gaz sont absorbés complètement et il se forme un oxyde double de binitryle et du radical de l'alcali $O\left\{\begin{matrix}AzO\\R\end{matrix}\right.$. Or, 4 volumes de binitryle renferment 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène. on en déduit donc que l'oxyde de binitryle est formé de :

2 volumes d'azote.
3 volumes d'oxygène.

Partant de là, sa composition en poids calculée sera :

Azote . . .	36,84
Oxygène . .	63,16
	100,00

On l'appelle généralement *acide azoteux*.

On n'a pu jusqu'aujourd'hui isoler ce composé à l'état de pureté, on ne le connaît guère qu'à l'état de sel oxygéné constituant des oxydes doubles de binitryle et du métal. Ainsi, en chauffant modérément l'oxyde de nitryle et de potassium, il abandonne de l'oxygène pour se transformer en oxyde de binitryle et de potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO\\K\end{matrix}\right. + O,O$$

Ce qui rend la préparation de l'oxyde de binitryle difficile, c'est que le contact de l'air ou la moindre trace d'humidité le décompose en binitryle et oxyde de nitryle :

$$3O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. + 4AzO,AzO$$

On obtient l'oxyde de binitryle en faisant arriver dans un tube en U, refroidi à 4° en dessous de zéro au moyen d'un mélange de glace et de chlorure de calcium, du binitryle et de l'oxygène. Ces deux gaz doivent être amenés au moyen de deux gazomètres, dans les proportions

strictement nécessaires pour former de l'oxyde de binitryle, c'est-à-dire 4 volumes de binitryle et 1 volume d'oxygène. Mais cette condition est difficile à remplir, aussi le liquide bleu que l'on obtient de cette manière est-il de l'oxyde de binitryle impur, il est toujours mélangé avec du nitryle AzO^2. L'oxyde de binitryle se produit encore dans d'autres circonstances que nous avons examinées précédemment.

B. — SÉRIE CHLORIQUE.

§ 351. La série chlorique comprend quatre groupes d'oxydes qui se ressemblent tout à fait par leurs propriétés et leur composition : ce sont :

1° Le *groupe chlorique*.
2° Le *groupe brômique*.
3° Le *groupe iodique*.
4° Le *groupe cyanique*.

I. — GROUPE CHLORIQUE.

§ 352. Ce groupe comprend quatre oxydes négatifs :

L'oxyde de perchloryle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}ClO^3\\ClO^3\end{cases}$
	Dérivé primaire.	$O\begin{cases}ClO^3\\H\end{cases}$
L'oxyde de chloryle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}ClO^2\\ClO^2\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases}$
L'oxyde de bichloryle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}ClO\\ClO\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}ClO\\H\end{cases}$
L'oxyde de chlore	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$

OXYDE DE PERCHLORYLE $= O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ H \end{matrix}\right.$

§ 353. *Synonymie.* — Acide perchlorique.

Pour déterminer la composition de l'oxyde perchloryle, on se base sur ce que l'oxyde de perchloryle et de potassium est décomposé, par la chaleur, en oxygène et chlorure de potassium dont on connait la composition Cl,K. Si l'on soumet à l'action de la chaleur 100 parties d'oxyde de perchloryle et de potassium, on obtient pour résidu 53,82 parties de chlorure de potassium ; la différence 46,18 représente la quantité d'oxygène. Or le poids moléculaire du chlorure de potassium est 74,50, et si l'on compare les deux nombres 53,82 et 46,18, on trouve qu'ils sont dans le rapport de 74,50 à 64 c'est-à-dire dans le rapport de un atome de chlorure de potassium et de quatre atomes d'oxygène. Donc la formule brute de l'oxyde de perchloryle et de potassium sera représentée par ClO^4K ; et comme cet oxyde est monobasique, nous pourrons représenter sa formule par $O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ K \end{matrix}\right.$ et la formule de l'oxyde de perchloryle par $O\left\{\begin{matrix} ClO^3 \\ ClO^3 \end{matrix}\right.$.

L'oxyde de perchloryle est formé de

Chlore. . .	2 volumes.
Oxygène. .	7 volumes.

Ou bien :

Chlore . . .	38,71
Oxygène . .	61,29
	100,00

§ 354. *Préparation.* — Tous les oxydes du groupe chlorique se préparent au moyen de l'oxyde chloryle et de potassium $\left(O\left\{\begin{matrix} ClO^2 \\ K \end{matrix}\right.\right)$. On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée d'oxyde de potassium, il se forme du chlorure de potassium soluble et de l'oxyde de chloryle et de potassium insoluble que l'on sépare par filtration.

$$6\,Cl,Cl \;+\; 3\,O\left\{\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right. \;=\; 5\,Cl,K \;+\; O\left\{\begin{matrix} ClO^2 \\ K \end{matrix}\right.$$

Oxyde de potassium.	Chlorure de potassium.	Oxyde de chloryle et de potassium.

Pour préparer l'oxyde de perchloryle, on chauffe, à une température

modérée, l'oxyde de chloryle et de potassium, pour le transformer en oxyde de perchloryle et de potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\right. + \frac{Cl,K}{O,O}$$

Oxyde de perchloryle et de potassium. — Chlorure de potassium, plus oxygène.

Pour s'assurer si tout le sel de chloryle est décomposé, on réduit en poudre une prise d'essai de la masse fondue, on l'arrose de chlorure d'hydrogène qui la colore en jaune tant qu'il reste du sel non décomposé.

On traite le résidu par un peu d'eau pour dissoudre le chlorure de potassium, et on filtre pour séparer l'oxyde de perchloryle et de potassium insoluble, qu'on lave. On traite ce dernier par du fluorure de silicium et d'hydrogène en excès, il se produit un précipité de fluorure de silicium et de potassium que l'on sépare par filtration :

$$3\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\right. + Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\H^3\end{matrix}\right. = 3\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right. + Fl^9\left\{\begin{matrix}Si^2\\K^3\end{matrix}\right. .$$

Fluorure de silicium et d'hydrogène. — Oxyde de perchloryle — Fluorure de silicium et de potassium.

La liqueur filtrée renferme l'oxyde de perchloryle et le fluorure de silicium et d'hydrogène employé en excès. On y verse de l'oxyde de baryum qui y produit un précipité de fluorure de silicium et de baryum que l'on sépare par filtration. La liqueur renferme, en dissolution, de l'oxyde de perchloryle et de baryum :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\Ba\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

On verse, avec précaution et goutte à goutte dans la liqueur, de l'oxyde de sulfuryle jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité blanc d'oxyde de sulfuryle et de baryum :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\Ba\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle. — Oxyde de sulfuryle et de baryum.

On filtre, et l'oxyde de perchloryle reste en dissolution dans le liquide. On concentre ce dernier en l'évaporant à une douce chaleur.

On peut préparer l'oxyde de perchloryle par un procédé plus simple,

qui consiste à soumettre, à la distillation, un mélange d'oxyde de chloryle et de potassium avec de l'oxyde de sulfuryle concentré et étendu de la moitié de son poids d'eau. L'oxyde de perchloryle distille, on le condense dans un récipient. On le concentre, en le plaçant dans le vide à côté d'un vase contenant de l'oxyde de sulfuryle concentré :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right.$$

On ne peut enlever complètement l'eau à l'oxyde de perchloryle ; pour obtenir l'oxyde anhydre, on expose le chloryle à l'action des rayons solaires et dans un vase bien sec, l'oxyde de perchloryle se dépose en cristaux contre les parois du vase, il se dégage du chlore :

$$7\,ClO^2,ClO^2 + 7\,ClO^2,ClO^2 = 8\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\ClO^3\end{matrix}\right. + 6\,Cl,Cl$$

§ 335. *Propriétés.* — L'anhydride de perchloryle (dérivé secondaire) est solide, inodore, il possède une saveur acide, il est soluble dans l'eau. Il est fusible à 45°, volatil à 140°, il peut supporter la chaleur rouge sombre sans se décomposer, mais au rouge vif il se décompose en chlore et oxygène. Il fait la double décomposition avec l'eau pour donner l'oxyde de perchloryle hydraté (dérivé primaire) :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\ClO^3\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de perchloryle hydraté est un liquide limpide, inodore, qui possède une saveur acide, il répand à l'air des fumées blanches provenant de ce qu'il en absorbe l'humidité. Quand il est en dissolution dans l'eau, on peut le concentrer par la chaleur ; les premières portions qui distillent sont de l'oxyde très-dilué, à 200° le liquide qui distille possède une densité de 1,65. Ce composé peut donc supporter une température de 200° sans se décomposer, c'est pourquoi tous les oxydes du groupe chloryle, par leur décomposition au moyen de la chaleur, se transforment en oxyde de perchloryle. Mais à une température supérieure à 200°, ce dernier se décompose en chlore et oxygène.

L'oxyde de perchloryle n'est décomposé, ni par la lumière solaire, ni par l'oxyde de bisulfuryle, ni par le sulfure d'hydrogène, ni par le chlorure d'hydrogène.

L'oxyde de perchloryle est décomposé par tous les corps qui ont de l'affinité pour le chlore et l'oxygène. Le fer et le zinc s'y dissolvent avec dégagement d'hydrogène. Les matières organiques le décomposent sous l'influence de la chaleur.

Nous verrons plus tard que ce composé sert à distinguer la potasse

de la soude, parce qu'il donne, avec les sels de potassium, de l'oxyde de perchloryle et de potassium insoluble dans l'eau ; tandis que l'oxydo de perchloryle et de sodium, qui se produit avec les sels de sodium, est soluble dans ce liquide.

OXYDE DE CHLORYLE $= O\begin{cases} ClO^2 \\ H \end{cases}$

§ 356. *Synonymie.* — Acide chlorique.

On détermine sa composition comme celle de l'oxyde de perchloryle, en décomposant, par la chaleur, l'oxyde de chloryle et de potassium, et en déterminant les quantités respectives d'oxygène et de chlorure de potassium obtenues ; on arrive ainsi à la formule brute de l'oxyde de chloryle et de potassium ClO^3K. On en déduit, pour la formule de l'oxyde de chloryle, $O\begin{cases} ClO^2 \\ ClO^2 \end{cases}$

Il est composé de :

Chlore	. . .	2 volumes
Oxygène	. . .	5 volumes

Ou bien :

Chlore	. . . .	47
Oxygène	. . . .	53
		100

§ 357. *Préparation.* — On prépare l'oxyde de chloryle au moyen de l'oxyde de chloryle et de potassium, sur lequel on opère de la même manière que l'on a opéré sur l'oxyde de perchloryle et de potassium pour obtenir l'oxyde de perchloryle. Mais on ne peut employer la chaleur pour concentrer la dissolution d'oxyde de chloryle, car il se décompose à une température de 40°. On l'amène à son plus haut degré de concentration, c'est-à-dire à la consistance syrupeuse, en le plaçant sous le récipient de la machine pneumatique.

§ 358. *Propriétés.* — On ne connaît pas l'anhydride de chloryle (dérivé secondaire), on ne connaît quo l'oxyde de chloryle hydraté (dérivé primaire) dont la formule est $O\begin{cases} ClO^2 \\ H \end{cases}$. Chaque fois qu'on a voulu en séparer l'eau il s'est décomposé.

L'oxyde de chloryle hydraté est un liquide incolore, souvent coloré en jaune par du chlore, d'une consistance oléagineuse, il est inodore, il possède une saveur acide. A une température de 40° il se décompose, et on obtient de l'oxyde de perchloryle et de l'oxyde de bichloryle qui se dégage sous forme d'un gaz jaune :

$$O\begin{cases} ClO^2 \\ H \end{cases} + O\begin{cases} ClO^2 \\ H \end{cases} = O\begin{cases} ClO^3 \\ H \end{cases} + O\begin{cases} ClO \\ H \end{cases}$$

A une température plus élevée, le chlore et l'oxygène se séparent complètement :

$$2\,O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases} + 2\,O\begin{cases}ClO^2\\H\end{cases} = \frac{2\,Cl,Cl + 5\,O,O}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

L'oxyde de chloryle est soluble dans l'eau. C'est un composé très-peu stable; les corps, qui ont de l'affinité pour l'oxygène et le chlore, le décomposent même à froid ; c'est ainsi qu'il transforme l'oxyde de bisulfuryle en oxydo do sulfuryle. Si l'on plonge du papier dans cet acide, et si on le dessèche, il s'enflamme spontanément et brûle avec déflagration. Mêlé à l'alcool, il l'enflamme subitement. Le chlore et le brôme n'ont pas d'action sur ce composé ; mais l'iode le décompose, il élimine le chlore et s'y subtitue.

Il dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène.

L'oxydo de nitryle fumant le transforme en oxydo de perchloryle.

La décomposition de cet oxyde a presque toujours lieu avec détonation, c'est pourquoi on doit prendre les plus grandes précautions pour le préparer, et éviter la moindre élévation de température.

OXYDE DE BICHLORYLE $= O\begin{cases}ClO\\H\end{cases}$

§ 359. *Synonymie.* — Acide chloreux.

On peut déterminer la composition de ce composé gazeux par le procédé qui a été employé par Guay-Lussac pour analyser le chloryle (§ 274).

On a trouvé ainsi que l'oxyde de bichloryle était formé de :

Chlore	2 volumes.
Oxygène . . .	3 volumes.

2 volumes de chlore pèsent	4,8800
3 volumes d'oxygène »	3,3171
Oxyde de bichloryle.	8,1971

Pour avoir la composition en centièmes, on posera la proportion :

$$8{,}1971 : 4{,}88 = 100 : x \quad x = 59{,}53$$
$$8{,}1971 : 3{,}3171 = 100 : y \quad y = 40{,}47$$

Donc l'oxyde de bichlorylo renferme :

Chlore	59,53
Oxygène	40,47
	100,00

Ce qui correspond à 2 atomes de chlore et 3 atomes d'oxygène ; nous exprimerons donc sa formule comme suit :

Anhydride de bichloryle (dérivé secondaire). . . . . . $O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right.$

Oxyde » (dérivé primaire) . . . . . . $O\left\{\begin{matrix}ClO\\H\end{matrix}\right.$

§ 360. *Préparation.* — Pour préparer l'oxyde de bichloryle, on fait un mélange de 3 parties d'oxyde d'arsénicum et de 4 parties d'oxyde de chloryle et de potassium en poudre, on en fait une pâte liquide avec de l'eau. On y ajoute ensuite 12 parties d'oxyde de nitryle et 4 parties d'eau. On remplit un ballon en verre jusqu'au col de ce mélange et on le chauffe avec précaution au bain-marie (fig. 57). Voici les réactions qui se produisent :

Il s'opère d'abord une première double décomposition entre l'oxyde de nitryle et l'oxyde chloryle et de potassium, le radical nitryle s'échange contre le radical chloryle pour former de l'oxyde de nitryle et de potassium et de l'oxyde de chloryle :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right.$$

Mais l'oxyde de chloryle opère immédiatement une seconde double décomposition avec l'oxyde d'arsénicum, pour former de l'oxyde d'arsényle et de l'oxyde de bichloryle :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right. + \underset{\text{Oxyde d'arsénicum.}}{O^3\left\{\begin{matrix}As\\H^3\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Oxyde d'arsényle.}}{O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.} + O\left\{\begin{matrix}ClO\\H\end{matrix}\right.$$

§ 361. *Propriétés.* — L'oxyde de bichloryle est un gaz jaune verdâtre que l'on n'a pu liquéfier même à 20° en dessous de zéro. Son odeur rappelle celle du chlore, comme lui il irrite la gorge et est très-vénéneux. Sa densité est de 2,646, 1 litre de ce gaz pèse 3,43 grammes.

A 50°, il se décompose, et on obtient de l'oxyde de perchloryle, du chlore et de l'oxygène.

$$3\,O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\ClO^3\end{matrix}\right. + \frac{4\,Cl,Cl}{2\,O,O}$$

A une température plus élevée, le chlore et l'oxygène se séparent complètement. La décomposition est accompagnée d'une petite détonation. La lumière solaire le décompose lentement.

Tous les corps avides d'oxygène le décomposent avec explosion, tels sont : le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, etc.

L'iode le décompose, et il se produit du chlorure d'iode et de l'oxyde d'iodyle :

$$5\,O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right. + 8\,Io.Io = 10\,Cl,Io + 3\,O\left\{\begin{matrix}IoO^2\\IoO^2\end{matrix}\right.$$

Les métaux positifs, à l'exception du mercure, sont sans action sur lui.

L'eau en dissout 6 fois son volume, et cette dissolution est jaune d'or. L'oxyde de bichloryle fait la double décomposition avec les oxydes positifs pour former des oxydes intermédiaires de bichloryle et du métal :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}ClO\\M\end{matrix}\right.$$

OXYDE DE CHLORE $= O\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right.$

§ 362. *Synonymie.* — Acide hypochloreux.

Il est composé de :

Chlore	. . .	2 volumes.
Oxygène	. .	1 volume.

Ou bien :

Chlore . . .	81,54
Oxygène . .	18,46
	100,00

On détermine la composition de l'oxyde de chlore par le procédé de Guay-Lussac que nous avons décrit § 274.

§ 263. *Préparation.* — On obtient l'oxyde de chlore en dissolution concentrée en projetant, dans un flacon de chlore, de l'oxyde do mercuricum délayé dans l'eau. On agite le flacon, et on l'ouvro do temps en temps, pour laisser rentrer l'air et remplir lo vide qui s'y forme par l'absorption du chlore. Alors on filtre la liqueur.

Pour préparer l'oxyde de chlore gazeux, on fait passer un courant de chlore, parfaitement dόsséché par son passage à travers un tube A (fig. 58) rempli de chlorure de calcium, sur de l'oxyde de mercuricum placé dans un tube *tt* que l'on a soin de refroidir avec de l'eau, pour éviter toute élévation de température qui décomposerait l'oxyde de chlore. Si on veut liquéfier le gaz on le fait arriver dans un récipient R plongé dans un mélange de glace et de sel marin :

$$O\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Cl = 2\,Cl,Hg + O\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Oxyde de mercuricum. — Chlorure de mercuricum.

§ 364. *Propriétés.* — L'oxyde de chlore est un gaz jaune rougeâtre,

d'une densité de 2,977; par un faible refroidissement il se liquéfie, et donne un liquide d'un beau rouge de sang qui reprend la forme gazeuse à 20°. Ce composé est très-vénéneux, il possède une odeur qui rappelle celle du chlore, il irrite les yeux, il attaque la peau et la colore en brun.

Il se décompose à une température peu élevée avec explosion. L'oxyde de chlore est un oxydant très-énergique; le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone, l'hydrogène, le phosphure d'hydrogène, l'ammoniaque, le décomposent et souvent avec détonation.

Il transforme le chlorure de potassium en oxyde de chloryle et de potassium. Il produit, dans les sels de plomb et de manganèse, un précipité de suroxyde de plomb et d'oxyde de manganicum.

Il fait la double décomposition avec le chlorure d'hydrogène, il se forme de l'eau et un dégagement de chlore :

$$O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2Cl,H = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2Cl,Cl$$

L'oxyde de chlore possède un pouvoir décolorant très-énergique, qui est double de celui du chlore. L'eau en dissout 200 fois son volume, cette dissolution est jaune, elle possède un pouvoir oxydant et décolorant très-énergique.

2°. — GROUPE BROMIQUE.

§ 365. Jusqu'aujourd'hui on ne connaît qu'un seul oxyde de ce groupe, il correspond à l'oxyde de chloryle, nous le nommerons :

Oxyde de brômyle { Dérivé secondaire . . . . . $O\begin{cases}BrO^2\\BrO^2\end{cases}$; Dérivé primaire. . . . . . $O\begin{cases}BrO^2\\H\end{cases}$

$$\text{OXYDE DE BRÔMYLE} = O\begin{cases}BrO^2\\H\end{cases}$$

§ 366. *Synonymie.* — Acide brômique.

Comme l'oxyde de chloryle, on ne connaît que l'oxyde de brômyle hydraté (dérivé primaire). On détermine sa composition de la même manière que celle de l'oxyde de chloryle, en décomposant, par la chaleur, l'oxyde de brômyle et de potassium, et en déterminant la quantité d'oxygène dégagée et le poids du brômure de potassium qui reste (Pelouze). On a trouvé ainsi qu'il est composé de :

Brôme . . .	66,67
Oxygène . .	33,33
	100,00

§ 367. *Propriétés.* — L'oxyde de brômyle est un liquide d'une consistance syrupeuse, incolore, d'une odeur peu sensible. Il est très-peu stable, il est décomposé par tous les corps qui ont de l'affinité pour le brôme et l'oxygène. L'oxyde de sulfuryle le décompose partiellement, il lui enlève de l'eau, et l'oxyde de brômyle anhydre, qui en résulte, se dédouble en brôme et oxygène. Il est aussi décomposé par le chlorure d'hydrogène, le sulfure d'hydrogène, l'oxyde de bisulfuryle et l'oxyde de phosphoricum, qui réduisent le brôme.

Préparation. — L'oxyde de brômyle s'obtient au moyen de l'oxyde de brômyle et de potassium, sur lequel on opère de la même manière que l'on a opéré sur l'oxyde de chloryle et de potassium pour obtenir l'oxyde de chloryle.

Pour préparer l'oxyde de brômyle et de potassium, on verse goutte à goutte du brôme dans une dissolution concentrée d'oxyde de potassium, jusqu'à saturation. On fait bouillir, il se produit du brômure de potassium qui reste en solution, et de l'oxyde de brômyle et de potassium qui se précipite et que l'on recueille par filtration.

3°. — GROUPE IODIQUE.

§ 368. — Ce groupe correspond au groupe chlorique et au groupe brômique ; il renferme quatre composés qui ont leur correspondant dans le groupe chlorique et qui ont les mêmes propriétés et le même mode de formation ; seulement on ne connait pas d'oxyde correspondant à l'oxyde de chlore. Ce sont :

L'oxyde de periodyle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases} IoO^3 \\ IoO^3 \end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases} IoO^3 \\ H \end{cases}$
L'oxyde d'iodyle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases} IoO^2 \\ IoO^2 \end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases} IoO^2 \\ H \end{cases}$
L'oxyde de biiodyle	Dérivé secondaire	$O\begin{cases} IoO \\ IoO \end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases} IoO \\ H \end{cases}$

Les deux premiers seuls sont bien connus. On les prépare au moyen

de l'oxyde d'iodyle et de potassium. Pour obtenir ce dernier, on ajoute de l'iode dans une dissolution concentrée et bouillante d'oxyde de potassium jusqu'à ce qu'elle commence à se colorer. Par le refroidissement, l'oxyde d'iodyle et de potassium se précipite, et il resto dans la liqueur de l'iodure de potassium.

OXYDE DE PERIODYLE $= \begin{cases} IoO^3 \\ H \end{cases}$

§ 369. On le nomme ordirement *acide hyperiodique*. On détermine sa composition en décomposant, par la chaleur, l'oxyde de periodyle et de potassium et en examinant la quantité d'oxygène qui se dégage, ainsi que le poids du chlorure de potassium restant. Il contient :

Iode . . .	69,28
Oxygène . .	30,72
	100,00

Propriétés. — C'est un corps solide, qui se fond à 130°, et qui se décompose à une température plus élevée ; il est déliquescent à l'air, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'oxydo de periodyle est moins stable que l'oxyde de perchloryle ; il sert comme lui à distinguer la potasse de la soude, mais en sens inverse, c'est-à-dire qu'il forme avec la potasse un sel soluble et avec la soude un sel insoluble.

Préparation. —On prépare d'abord de l'oxyde d'iodyle et de baryum, en suivant le procédé indiqué § 354, au moyen de l'oxyde d'iodyle et de potassium. En chauffant ce sel d'iodyle, on obtient l'oxyde de periodyle et de baryum, sur lequel on opère comme dans la préparation do l'oxyde de perchloryle.

On peut aussi le préparer au moyen de l'oxyde de periodyle et de sodium. On fait passer un courant de chlore dans une dissolution bouillante d'oxyde d'iodyle et de sodium renfermant aussi de l'oxyde de carbonyle et de sodium. Par le refroidissement, l'oxyde de periodyle et de sodium cristallise. On le recueille, on le dissout dans de l'oxyde de nitryle, et on verse, dans la solution, de l'oxyde de nitryle et d'argent qui précipite de l'oxyde de periodyle et d'argent. En traitant celui-ci par l'eau, il se décompose en oxyde de periodyle et d'argent basiquo qui se précipite, et en oxyde de periodyle qui reste dissout. Par évaporation et refroidissement, il cristallise en prismes rhomboïdaux, incolores.

OXYDE D'IODYLE $= O \begin{cases} IoO^2 \\ H \end{cases}$

§ 370. *Synonymie.* — Acide iodique.

On détermine sa composition en chauffant l'oxyde d'iodyle et de potassium pour le décomposer. Il est formé de

Iode. . . .	75,94
Oxygène . .	24,06
	100,00

Propriétés. — L'oxyde d'iodyle est un corps solide, soluble dans l'eau, et sa solution possède l'odeur d'iode ; il est déliquescent. L'oxyde d'iodyle est décomposé par la chaleur et par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène ; si on le mêle, à l'état sec, avec du charbon ou du soufre, le mélange détone par la chaleur. Il est aussi décomposé par l'oxyde de bisulfuryle et le sulfure d'hydrogène, l'iode se sépare.

Préparation. — On prépare l'oxyde d'iodyle au moyen de l'oxyde d'iodyle et de potassium. On le dissout dans l'eau bouillante et on y verse du chlorure de baryum, il se précipite de l'oxyde d'iodyle et de baryum qu'on recueille. On le traite par l'oxyde de sulfuryle à chaud, il se produit de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble et de l'oxyde d'iodyle en solution; on filtre, et par refroidissement il se dépose des cristaux d'oxyde d'iodyle.

On peut obtenir ce composé par un procédé bien plus simple et qui consiste à dissoudre à chaud de l'iode, jusqu'à saturation, dans de l'oxyde de nitryle concentré. Par refroidissement l'oxyde d'iodyle se dépose.

4°. — GROUPE CYANIQUE.

§ 371. Le groupe cyanique renferme un oxyde négatif monobasique correspondant à l'oxyde de chlore, c'est :

L'oxyde de cyanogène $= O\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.$

OXYDE DE CYANOGÈNE $= O\left\{\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right.$

§ 372. *Synonymie.* — Acide cyanique.

On ne connaît pas l'oxyde anhydre.

L'oxyde de cyanogène se produit :

1° Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans une dissolution de potasse, il se forme de l'oxyde de cyanogène et de potassium et du cyanure de potassium :

$$Cy,Cy \;+\; O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. \;=\; O\left\{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right. \;+\; Cy,K$$

2° En chauffant du cyanure de potassium avec du manganyle ; ce dernier agit par l'oxygène qu'il abandonne :

$$2\,Cy,K \;+\; O,O \;=\; 2\,O\begin{cases}Cy\\K\end{cases}$$

3° D'après Woehler, on obtient l'oxyde de cyanogène isolé, en distillant, dans une cornue en verre, l'oxyde de cyanogène tribasique $O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases}$, et en condensant les vapeurs dans un récipient plongé dans un mélange frigorifique :

$$O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases} \;+\; O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases} \;=\; 6\,O\begin{cases}Cy\\H\end{cases}$$

Propriétés. — L'oxyde de cyanogène est un liquide incolore, très-fluide, qui possède une odeur piquante excitant le larmoiement. Il possède une réaction acide très-faible. Il est très-corrosif, il produit sur la peau une forte brûlure. Son point d'ébullition est peu élevé.

Il est peu stable, il se décompose à une basse température, et il se transforme en oxyde de cyanogène tribasique $O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases}$.

L'eau le décompose en produisant de l'oxyde de carbonyle et de l'ammoniaque :

$$O\begin{cases}CAz\\H\end{cases} \;+\; O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;=\; O,CO \;+\; Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Si l'oxyde de cyanogène est en excès, il se produit aussi de l'urée $Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases}$.

§ 373. *Etats isomériques.* — L'oxyde de cyanogène peut présenter deux autres états isomériques, qui possèdent des basicités différentes, ce sont :

L'oxyde de cyanogène bibasique . . . . $O^2\begin{cases}Cy^2\\H^2\end{cases}$

L'oxyde de cyanogène tribasique . . . . $O^3\begin{cases}Cy^3\\H^3\end{cases}$

Le premier est connu sous le nom d'*acide fulminique* et le second sous celui d'*acide cyanurique*. Nous les désignerons sous les noms de *bioxyde de cyanogène* et de *trioxyde de cyanogène*.

§ 374. *Bioxyde de cyanogène* $= O^2\begin{cases}Cy^2\\H^2\end{cases}$. M. Poensgen l'a obtenu en

chauffant l'urée à 140° avec de l'iodure de cyanogène, il se produ t de la cyanurée et de l'iodure d'hydrogène :

$$Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases} + Io,CAz = Az^2\begin{cases}CO\\CAz\\H^3\end{cases} + Io,H$$

Urée. Iodure de cyanogène. Cyanurée. Iodure d'hydrogène.

La cyanurée, étant alors soumise à l'action de l'oxyde de binitryle, se transforme en eau, azote et bioxyde de cyanogène :

$$Az^2\begin{cases}CO\\CAz\\H^3\end{cases} + O\begin{cases}AzO\\H\end{cases} = Az,Az + \frac{O^2\begin{cases}(CAz)^2\\H^2\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Le bioxyde de cyanogène se comporte comme les autres états isomériques, l'eau le décompose en oxyde de carbonyle et ammoniaque.

§ 575. *Trioxyde de cyanogène* $= O^3\begin{cases}(CAz)^3\\H^3\end{cases}$. — D'après Woehler, on l'obtient en chauffant l'urée avec précaution ; il se fond d'abord, puis il dégage de l'ammoniaque, et il reste dans la cornue du trioxyde de cyanogène ; on doit alors arrêter l'opération, car ce dernier se transformerait en oxyde de cyanogène volatil :

$$3\,Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases} + 3\,Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases} = 2\,O^3\begin{cases}(CAz)^3\\H^3\end{cases} + 6\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Pour le purifier, on le dissout dans l'oxyde de sulfuryle concentré, et on y ajoute un peu d'oxyde de nitryle qui détruit la matière colorante. Alors on ajoute de l'eau qui précipite du trioxyde de cyanogène.

D'après M. Wurtz, le meilleur moyen de le préparer consiste à faire passer un courant de chlore sec sur de l'urée en fusion :

$$3\,Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases} + 3\,Cl,Cl = \frac{O^3\begin{cases}(CAz)^3\\H^3\end{cases}}{Az,Az} + \frac{Cl,AzH^4}{5\,Cl,H}$$

On reprend par l'eau froide qui dissout le chlorure d'ammonium, puis on fait cristalliser le trioxyde de cyanogène dans l'eau bouillante.

Le trioxyde de cyanogène est incolore, inodore, insipide, peu soluble dans l'eau froide ; il est volatil et il se sublime en aiguilles blanches, brillantes, et alors il se transforme en oxyde de cyanogène monobasique.

Il est soluble dans l'oxyde de nitryle, l'oxyde de sulfuryle et le chlorure d'hydrogène concentrés, sans altération.

L'eau le transforme aussi en oxyde de carbonyle et ammoniaque.

II. — DES OXYDES NÉGATIFS BIBASIQUES.

§ 376. Les oxydes négatifs bibasiques sont les plus nombreux. Ils dérivent de deux molécules d'eau $\left(O^2\begin{cases}H^2\\H^2\end{cases}\right)$ en remplaçant l'hydrogène par un radical négatif; suivant que la substitution porte sur une partie ou sur tout l'hydrogène, on obtient les *dérivés primaires* ou *oxydes hydratés*, ou bien les *dérivés secondaires* ou *anhydrides*.

Le radical substitué à l'hydrogène est donc l'équivalent de deux atomes d'hydrogène.

Nous divisons les oxydes négatifs bibasiques en quatre séries, savoir :

A. — La *série sulfurique*.
B. — La *série carbonique*.
C. — La *série chrômique*.
D. — La *série stannique*.

A. — SÉRIE SULFURIQUE.

§ 377. Les oxydes de cette série sont subdivisés en trois groupes qui sont :

1°. Le *groupe sulfurique*.
2°. Le *groupe sélénique*.
3°. Le *groupe tellurique*.

1°. — GROUPE SULFURIQUE.

§ 378. On connait sept oxydes négatifs appartenant à ce groupe; ce sont ;

L'oxyde de bisulfuryle	Dérivé secondaire	O,SO
	Dérivé primaire.	$O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases}$
L'oxyde de sulfuryle	Dérivé secondaire	O,SO^2
	Dérivé primaire.	$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$
L'oxyde de tétrasulfuryle	Dérivé secondaire	O^2,S^2O
	Dérivé primaire.	$O^2\begin{cases}S^2O\\H^2\end{cases}$

Les quatre derniers ont reçu, des chimistes, le nom générique d'acides thioniques. En prenant pour base le radical SO^4 que nous nommerons *thionyle*, nous désignerons ces quatre oxydes comme suit :

L'oxyde de dithionyle	Dérivé secondaire	O,S^2O^4
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de trithionyle	Dérivé secondaire	O,S^3O^4
	Dérivé primaire.	$O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de tétrathionyle	Dérivé secondaire.	O,S^4O^4
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de pentathionyle	Dérivé secondaire.	O,S^5O^4
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\H^2\end{matrix}\right.$

De tous ces oxydes, c'est l'oxyde de bisulfuryle qui se produit chaque fois que le soufre se combine directement à l'oxygène ; il se forme par la combustion du soufre à l'air. Cet oxydo n'est donc pas décomposé par la chaleur, c'est le plus stable de tous les oxydes du groupe sulfurique. Aussi tous ces composés, étant soumis à l'action de la chaleur ou d'un corps très-avide d'oxygène, peuvent-ils abandonner une partio de leur oxygène pour se transformer en oxyde de bisulfuryle.

ANHYDRIDE DE BISULFURYLE = O,SO.

§ 379. Ce composé est connu généralement sous le nom d'*acide sulfureux*.

Composition. — On peut déterminer la composition do l'anhydride de bisulfuryle par un procédé bien simple. On place, sur la cuve à mercure, uno éprouvette graduée renfermant un certain volume d'oxygène (fig. 59). On y introduit ensuite un morceau de soufre, que l'on enflamme au moyen d'un miroir ardent ; le soufre brûle, tant qu'il existe do l'oxygène dans l'éprouvette, pour former du gaz anhydride de bisulfuryle. Après

l'opération, on observe que le volume du gaz n'a pas changé, on en déduit que un volume d'anhydride de bisulfuryle renferme un volume d'oxygène. Or :

1 volume d'anhydride de bisulfuryle pèse.	2,247
1 volume d'oxygène »	1,106
Différence	1,141

Ce dernier chiffre représente à peu près 1/6 du poids d'un volume de vapeur de soufre. Donc 2 volumes de gaz anhydride de bisulfuryle contiennent :

2 volumes d'oxygène.
1/3 volume de vapeur de soufre.

Pour avoir la composition en 100 parties, on posera les proportions :

$$2,247 : 1,106 = 100 : x \ldots x = 49,13$$
$$2,247 : 1,141 = 100 : y \ldots y = 50,87$$

L'anhydride de bisulfuryle contient donc :

Oxygène	49,13
Soufre	50,87
	100,00

Or 1 atome de soufre pèse 32,42; la quantité d'oxygène, qui se combine à 1 atome de soufre pour former de l'anhydride de bisulfuryle, sera donnée par la proportion :

$$50,87 : 49,13 = 32,42 : z$$
$$z = 31,31 \text{ ou 2 atomes d'oxygène.}$$

La formule brute de l'anhydride de bisulfuryle est donc SO^2. Nous la représenterons par O,SO.

L'oxyde hydraté aura donc pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right.$.

§ 380. *Préparation.* — On peut préparer l'anhydride de bisulfuryle en chauffant, au contact de l'air, du soufre ou des pyrites. La pyrite est du sulfoferryle FeS^2,FeS^2.

On le prépare, dans les laboratoires, avec l'oxyde de sulfuryle auquel on enlève de l'oxygène au moyen d'un corps qui en est très-avide, tels que le charbon ou un métal positif qui n'agisse que sur le radical de l'oxyde, comme le cuivre ou le mercure. Les autres métaux plus oxydables, comme le fer et le zinc, ne peuvent être employés parce que, comme nous le verrons, ils agissent sur l'oxyde bisulfuryle hydraté en se substituant à l'hydrogène basique, de sorte qu'on obtiendrait un mélange d'hydrogène et d'oxyde de bisulfuryle. Lorsqu'on emploie le charbon, il se dégage aussi de l'oxyde de carbonyle, c'est pourquoi on préfère l'emploi du cuivre ou du mercure.

On met le métal et l'oxyde de sulfuryle dans un ballon (fig. 60) et l'on chauffe avec quelques charbons ardents que l'on doit enlever aussitôt que la réaction commence, pour éviter le boursouflement de la matière. On fait passer le gaz dans un flacon laveur où il abandonne les vapeurs d'oxyde de sulfuryle. Si l'on veut obtenir le gaz parfaitement sec, on le fait passer sur du chlorure de calcium. On recueille le gaz sur la cuve à mercure.

Si l'on veut obtenir l'oxyde de bisulfuryle en dissolution dans l'eau, on se sert de l'appareil de Woolf que nous avons décrit § 104.

Lorsque nous parlerons de l'oxyde de sulfuryle, nous verrons les réactions qui se produisent dans l'action de cet oxyde sur un métal.

On prépare aussi l'anhydride de bisulfuryle en chauffant, dans une cornue en verre (fig. 61), un mélange d'une partie de fleurs de soufre et de six parties de manganyle. Une partie du soufre s'échange contre l'oxygène du manganyle pour former du sulfure de manganosum et de l'anhydride de bisulfuryle :

$$Mn^2O^2,Mn^2O^2 \quad + \quad 2\,S,S \quad = \quad \underset{\text{Sulfure de manganosum.}}{2\,S\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases}} \quad + \quad 2\,O,SO$$

Si l'on veut obtenir de l'anhydride de bisulfuryle liquide, on fait passer le gaz dans un tube en U, B (fig. 62) refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel marin ou mieux de chlorure de calcium. Lorsque la boule est suffisamment remplie, on en verse le contenu dans un tube T T' (fig. 63) étranglé en son milieu O ; la première goutte que l'on y verse se volatilise et chasse l'air du tube. On plonge ensuite ce dernier dans le mélange frigorifique et on le remplit aux trois quarts, ensuite on l'étire en O au chalumeau pour le fermer, sans sortir le tube du mélange réfrigérent. On peut ainsi conserver l'anhydride de bisulfuryle liquide.

On peut encore obtenir très-facilement l'anhydride de bisulfuryle liquide, en introduisant, dans un matras, un mélange de deux parties en poids d'anhydride de sulfuryle et d'une partie de fleurs de soufre bien desséchées. On ferme le matras à la lampe et on abandonne le mélange à lui-même. L'anhydride de sulfuryle ne tarde pas à se liquéfier en un liquide bleu qui, au bout de quelques jours, est complètement transformé en anhydride de bisulfuryle liquide et incolore. S'il y a un excès de soufre, celui-ci cristallise en petites aiguilles.

§ 381. *Propriétés physiques.* — L'anhydride de bisulfuryle est un gaz incolore, soluble dans l'eau, d'une densité de 2,247. Ce gaz n'est pas permanent, et il se liquéfie à la pression ordinaire, à un froid de 10° en

dessous de zéro ; une pression de 2 à 3 atmosphères le liquéfie aussi à la température ordinaire. Il constitue alors un liquide incolore, très-fluide, d'une densité de 1,45, qui bout à 10° en dessous de zéro ; il produit, en se volatilisant, des froids très-considérables. Ainsi, une goutte, que l'on verse dans de l'eau froide, la congèle immédiatement ; si on en verse sur du mercure, celui-ci se solidifie, si alors on perce la croute solide qui s'est formée et si on décante le mercure resté liquide, on trouve dans le vase des petits cristaux de mercure. La volatilité de l'anhydride de bisulfuryle liquide est telle, que si l'on en verse quelques gouttes sur du coton enveloppant la boule d'un thermomètre, on voit celui-ci descendre jusqu'à — 57° ; si l'on opère dans le vide, la température peut descendre à — 68°. A la température de — 76°, le liquide se congèle. Voici, d'après Faraday, un tableau représentant la tension de la vapeur de ce corps à différentes températures :

Températures.	Atmosphères.	Températures.	Atmosphères.	Températures.	Atmosphères.
— 17,78	0,725	+ 0,56	1,57	+ 23,05	3,28
» 12,22	0,92	» 4,44	1,78	» 24,90	3,50
» 10,00	1,00	» 8,05	2,00	» 29,44	4,00
» 7,22	1,12	» 8,89	2,06	» 32,22	4,35
» 5,00	1,23	» 13,33	2,42	» 33,89	4,50
» 3,33	1,33	» 14,44	2,50	» 36,67	5,00
» 0,35	1,50	» 17,78	2,76	» 37,78	5,16
0,00	1,53	» 20,00	3,00	» 40,00	5,50
				» 43,33	6,00

L'oxyde de bisulfuryle possède une saveur aigre, désagréable, une odeur irritante, suffocante. Il agit vivement sur les organes respiratoires, il provoque la toux et des suffocations. Respiré en petite quantité, ses effets ne sont pas dangereux.

§ 382. *Propriétés chimiques.* — L'anhydride de bisulfuryle se forme par la combustion du soufre à une haute température, par conséquent il n'éprouve aucune altération de la part de la chaleur.

L'oxygène n'a pas d'action sur l'anhydride de bisulfuryle à la température ordinaire, mais si l'on fait passer les deux gaz sur du platine spongieux chauffé au rouge, l'anhydride de bisulfuryle se transforme en anhydride de sulfuryle :

$$2\,O,SO + O,O = 2\,O,SO^2$$

Sous l'influence de l'eau, l'oxygène le transforme en oxyde de sulfufuryle, même à la température ordinaire :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right. + O,O = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Le chlore n'agit pas sur l'anhydride do bisulfuryle à la lumière diffuse ; mais si l'on expose un mélange à volumes égaux des deux gaz aux rayons solaires, on obtient, au bout de quelques semaines, un liquide incolore, très-mobile, qui bout à 77°, d'une densité de 1,66, qui possède une odeur très-forte et que les chimistes appellent *acide chlorosulfurique ;* nous le nommerons *chlorure de sulfuryle,* il a pour formule Cl^2,SO^2 ; la densité de sa vapeur ayant été trouvée 4,66, il s'en suit que cette formule correspond à 4 volumes. L'eau le décompose immédiatement en oxyde sulfuryle et chlorure d'hydrogène :

$$Cl^2,SO^2 + 2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,H$$

En présence de l'eau, le chlore transforme l'oxyde de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle (voir § 303).

Si l'on fait passer un courant d'anhydride de bisulfuryle bien sec, à travers une dissolution alcoolique d'iode, on obtient un liquide brun très-dense, que l'eau décompose comme le précédent, et qui possède une composition analogue, c'est de *l'iodure de sulfuryle* Io,SO^2.

Les métaux des séries phosphorique et borique n'ont aucune action sur l'anhydride de bisulfuryle.

L'hydrogène n'agit pas à froid sur ce composé, mais si l'on fait passer un mélange des deux gaz dans un tube chauffé au rouge, il se forme de l'eau et un dépôt de soufre. Par une première double décomposition. il se produit de l'eau et du sulfure d'hydrogène :

$$4\,O,SO + 12\,H,H = 8\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 4\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Mais le sulfure d'hydrogène, en présence d'une autre molécule d'anhydride de bisulfuryle donne, par une seconde double décomposition, de l'eau et du soufre :

$$4\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,O,SO = 4\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 3\,S,S.$$

Si les deux gaz se rencontrent à l'état naissant, on obtient seulement la première double décomposition.

Le carbone peut décomposer l'anhydride de bisulfuryle, mais à une température élevée. A la température rouge, il se produit du sulfure de sulfocarbonyle et du carbonyle ou de l'oxyde de carbonyle :

$$4\,O,SO + 5\,C,C = S^2\left\{\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right. + 4\,CO,CO$$

Sulfure de sulfocarbonyle. — Carbonyle.



Si la température est plus élevée, il pourra se former un dépot de soufre dû à la décomposition du sulfure de sulfocarbonyle.

On n'a étudié l'action du gaz anhydride de bisulfuryle sec que sur le potassium et le sodium, le produit de la réaction est un sulfure du métal et un oxyde de sulfuryle et du métal, si ce dernier est en excès ; dans le cas contraire, il se forme un oxyde de sulfuryle et du métal et un dépôt de soufre :

$$2O,SO \; + \; 2K,K \; = \; O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} \; + \; S\begin{cases}K\\K\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de potassium — Sulfure de potassium

Si l'anhydride de bisulfuryle domine, le sulfure de potassium opère avec lui une seconde double décomposition dont le résultat est de l'oxyde de sulfuryle et de potassium et un dépôt de soufre :

$$S\begin{cases}K\\K\end{cases} \; + \; 2O,SO \; = \; O^2\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases} \; + \; S,S$$

Les métaux très-oxydables, comme le fer, le zinc, etc n'ont pas d'action sur l'anhydride de sulfuryle gazeux ; mais à une température élevée, ils le décomposent en donnant des oxydes et des sulfures :

$$O,SO \; + \; 3Zn,Zn \; = \; 2O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} \; + \; S\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$$

Si l'oxyde de bisulfuryle est en dissolution dans l'eau, il agit vivement sur les métaux positifs des deux premières séries, sur le manganèse, le fer, et le zinc.

Avec les métaux des deux premières séries, on obtient un oxyde de bisulfuryle et du métal et un dégagement d'hydrogène. Dans une première double décomposition, il se produit de l'oxydo de bisulfuryle et du métal et un hydrure métallique :

$$O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases} \; + \; 2R,R \; = \; O^2\begin{cases}SO\\R^2\end{cases} \; + \; 2H,R$$

Mais l'hydrure, en présence d'une autre molécule d'oxyde de bisulfuryle, donne, par une seconde double décomposition, de l'oxyde de bisulfuryle et du métal, et un dégagement d'hydrogène :

$$2H,R \; + \; O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases} \; = \; O^2\begin{cases}SO\\R^2\end{cases} \; + \; 2H,H$$

Avec le manganèse, le fer et le zinc, on obtient un mélange d'oxyde de bisulfuryle et du métal, et d'oxyde de tétrasulfuryle et du métal :

$$6O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases} + 4M,M = \frac{2O^2\begin{cases}SO\\M^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}S^2O\\M^2\end{cases}}{6O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de bisulfuryle et du métal. — Oxyde de tétrasulfuryle et du métal.

L'anhydride de bisulfuryle est soluble dans l'eau, celle-ci en dissout 43 3/4 fois son volume ; pendant cette dissolution il se produit une élévation de température, ce qui prouve que le gaz se combine à l'eau, et en effet, si l'on refroidit la dissolution à — 10°, il se dépose des petits cristaux transparents dont la formule est $O^{10}\begin{cases}SO\\H^{18}\end{cases}$. M. Doepping a séparé, d'une dissolution saturée d'oxyde do bisulfuryle refroidie à 0°, des cristaux dont la composition serait $O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases}$. Cette dissolution se décompose à l'air, l'oxyde de bisulfuryle absorbe de l'oxygène pour se transformer en oxyde de sulfuryle, comme nous l'avons dit plus haut. C'est ce qui rend cette dissolution difficile à préparer et à conserver, Il faut employer de l'eau, que l'on a fait bouillir pour en chasser l'air, en remplir presqu'entièrement un flacon et y faire passer le gaz très-rapidement. Lorsque l'eau est saturée de gaz, on bouche le flacon ; on conserve la solution en tournant le goulot vers le bas.

L'alcool en dissout 115 1/2 fois son volume. L'ébullition chasse le gaz de sa dissolution en grande partie, mais on ne peut l'en expulser complètement.

Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans de l'oxyde de nitryle d'une densité de 1,52, il se forme de l'oxyde de sulfuryle et du nitryle.

L'oxyde de nitryle, en présence de l'oxyde de bisulfuryle, se dédouble en nitryle. oxygène et eau :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = \frac{2AzO^2,AzO^2}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O,O$$

L'oxygène dégagé transforme l'oxyde do bisulfuryle en oxyde de sulfuryle :

$$2O^2\begin{cases}SO\\H^2\end{cases} + O,O = 2O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

Il se produit en même temps un composé blanc, cristallin, fusible à 217°, qui a pour formule $O^5\begin{cases}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{cases}$, qui est de l'oxyde de sulfuryle

et de binitryle; il résulte, comme nous allons le voir, de l'action de l'oxyde de bisulfuryle sur le nitryle.

Si l'acide est étendu, on obtient de l'oxyde de sulfuryle et du binitryle seulement, parce que l'oxyde de sulfuryle et de binitryle, qui se produit, est décomposé par l'eau en oxyde de sulfuryle et en oxyde de binitryle, et parceque le nitryle est aussi dédoublé par l'eau en oxyde de nitryle et en binitryle :

$$O^3\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right.$$

$$3AzO^2,AzO^2 + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 4O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + AzO,AzO$$

L'oxyde de bisulfuryle réagit aussi sur le nitryle pour former de l'oxyde de binitryle liquide et un composé solide appelé par les chimistes *acide azoto sulfurique* et qui est de l'oxyde de sulfuryle et de binitryle :

$$2O,SO + 2AzO^2,AzO^2 = O^3\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right.$$

Le tétranitryle et le binitryle n'ont aucune action sur l'anhydride de bisulfuryle.

L'anhydride de bisulfuryle réagit aussi sur l'oxyde de chloryle, ce dernier lui abandonne de l'oxygène et le transforme en oxyde de sulfuryle.

En résumé, on voit que l'oxyde de bisulfuryle peut absorber de l'oxygène pour se transformer en oxyde de sulfuryle dans deux circonstances :

1° Lorsqu'il est en présence de l'eau.

2° Lorsqu'on fait réagir sur lui un corps très-oxydant.

Nous verrons plus tard, qu'il subit encore cette transformation en présence des oxydes très électro-positifs, tels que les oxydes qui ont pour radical un métal positif de la première série.

L'anhydride de bisulfuryle n'entretient pas la combustion, une bougie enflammée s'éteint lorsqu'on la plonge dans ce gaz.

Il possède la propriété de blanchir les matières organiques colorées, il leur enlève de l'oxygène pour les transformer en une matière incolore, ou bien il s'y combine pour former une combinaison incolore. On s'en sert pour blanchir la laine et la soie de préférence au chlore, parce que celui-ci altère ces substances, mais le chlore lui est préféré par le blanchiment du coton.

OXYDE DE SULFURYLE.

Cet oxyde est connu généralement sous le nom d'*Acide sulfurique*.

Composition. — Pour déterminer la composition de l'oxyde de sulfuryle, on chauffe modérément de l'oxyde de nitryle et on y fait dissoudre un certain poids de soufre qui se transforme en oxyde de sulfuryle. On ajoute alors dans la liqueur un poids déterminé d'oxyde de plomb qui se combine à l'oxyde de sulfuryle et à l'excès d'oxyde de nitryle. On évapore à sec, puis on chauffe au rouge le résidu, l'oxyde de nitryle et de plomb est décomposé, l'eau est éliminée et il reste pour résidu de l'oxyde de sulfuryle et de plomb et l'excès d'oxyde de plomb ; on pèse le tout. En retranchant de ce poids, celui de l'oxyde de plomb employé et celui du soufre, on obtient la quantité d'oxygène qui s'est combinée au soufre pour former de l'oxyde de sulfuryle. On trouve ainsi que ce dernier est composé de :

Soufre . . .	40
Oxygène . .	60
	100

Si l'on cherche maintenant la quantité d'oxygène qui se combine à 1 atome ou 32,42 de soufre on trouve :

$$60 : 40 = x : 32{,}42 \text{ d'où } x = 48{,}63$$

Soit 3 atomes d'oxygène.

Comme cet oxyde est bibasique, nous représenterons la formule de l'anhydride par O,SO^2 ; le radical sulfuryle SO^2 étant biatomique.

ANHYDRIDE DE SULFURYLE = O,SO^2

§ 383. *Préparation.* — On peut obtenir l'anhydride de sulfuryle par plusieurs procédés :

1° Nous avons dit plus haut, § 382, qu'il se formait directement lorsqu'on faisait passer, un mélange d'anhydride de bisulfuryle et d'oxygène, sur de la mousse de platine chauffée à 200° ou 300° dans un tube de verre. On condense les vapeurs dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel.

2° On chauffe légèrement, dans une cornue de verre, de l'oxyde de bioxy-sulfuryle. L'oxyde anhydre se dégage sous forme de fumées blanches que l'on reçoit dans un récipient refroidi, il s'y condense en aiguilles blanches. L'oxyde de bioxy-sulfuryle est composé d'oxyde anhydre et d'oxyde hydraté ; comme le premier bout à 30° et que le second demande une température de 325°, ils se séparent facilement par la distillation :

$$O^3\begin{cases}SO^2\\SO^2\\H^2\end{cases} + O^3\begin{cases}SO^2\\SO^2\\H^2\end{cases} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2O,SO^2$$

Oxyde de bioxy-
sulfuryle

Au lieu d'oxyde de bioxy-sulfuryle, on peut employer un sel de sulfuryle acide, par exemple l'oxyde de sulfuryle, de sodium et d'hydrogène, dont on a éliminé l'eau de cristallisation en le chauffant au préalable jusqu'au rouge sombre. A une température plus élevée, ce sel se décompose en sel neutre qui reste dans la cornue, et en anhydride de sulfuryle qui distille :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Na\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Na\\H\end{cases} = \frac{O^2\begin{cases}SO^2\\Na^2\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O,SO^2$$

Oxyde de sulfuryle,
de sodium et d'hydrogène.

Oxyde de sulfuryle
et de sodium, plus eau.

3° Enfin on peut encore obtenir l'anhydride de sulfuryle, en traitant l'oxyde de sulfuryle ordinaire par l'anhydride de phosphoryle :

$$O^3\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases} + 3O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2O^3\begin{cases}PhO\\H^3\end{cases} + 3O,SO^2$$

Anhydride
de phosphoryle.

Oxyde
de phosphoryle.

§ 384. *Propriétés physiques.* — L'anhydride de sulfuryle se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, flexibles comme de l'asbeste. Sa densité est de 1,97. Il entre en fusion à 25°, il bout vers 30° ou 35°, ces vapeurs sont très-denses, incolores ; la densité de sa vapeur est 2,763. Comme son point de fusion et son point d'ébullition sont très-rapprochés, il s'ensuit qu'il est très-difficile de le fondre sans le volatiliser ; pour y parvenir, il faut le placer dans un flacon bien bouché, et l'abandonner à lui-même dans un endroit dont la température soit de 25°. A la chaleur rouge, il se décompose en oxygène et anhydride de bisulfuryle :

$$O,SO^2 + O,SO^2 = O,SO + O,O$$

Il est très-tenace, difficile à couper, c'est un poison très-violent.

§ 385. *Propriétés chimiques.* — L'anhydride de sulfuryle n'éprouve aucune altération de la part de l'oxygène, du chlore et de l'azote. Mais il est décomposé par tous les métaux négatifs qui ont de l'affinité pour l'oxygène, tels que le soufre, l'hydrogène, le carbone, le phosphore, etc. En présence de ces corps, l'anhydride de sulfuryle peut se dédoubler

en oxygène et anhydride de bisulfuryle (§ 384) à une température inférieure à celle de sa décomposition par la chaleur. Le phosphore, dont l'affinité pour l'oxygène est puissante, peut le décomposer à froid, il brûle en répandant des fumées d'anhydride de phosphoryle. L'oxygène, qui se dégage, se combine aux corps réagissants et on obtient :

Avec le soufre, de l'anhydride de bisulfuryle :

$$S,S \; + \; 2\,O,O \; = \; 2\,O,SO$$

Avec l'hydrogène, de l'eau :

$$O,O \; + \; 2\,H,H \; = \; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Avec le carbone, de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle :

$$2\,O,O \; + \; C,C \; = \; 2\,O,CO$$

Ou

$$2\,O,O \; + \; 2\,C,C \; = \; 2\,CO,CO$$

Avec le phosphore, de l'anhydride de phosphoryle :

$$5\,O,O \; + \; 2\,Ph,Ph \; = \; 2\,O^3\begin{cases}PhO\\PhO\end{cases}$$

§ 366. L'anhydride de sulfuryle possède une grande affinité pour l'eau, il attire l'humidité de l'air en répandant des fumées blanches d'une odeur acide. Lorsqu'on le projette dans l'eau, il y produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on y plonge ; ce bruit est dû à la vaporisation de l'eau par la chaleur dégagée par la combinaison. Si l'on jette quelques gouttes d'eau sur l'anhydride de sulfuryle, il y a émission de lumière et il se produit une explosion. Par sa double décomposition avec l'eau, l'anhydride de sulfuryle peut former cinq composés bien distincts, suivant les quantités, savoir :

$$1^o \quad 2\,O,SO^2 \; + \; O\begin{cases}H\\H\end{cases} \; = \; O^3\begin{cases}SO^2\\SO^2\\H^2\end{cases}$$

$$2^o \quad 2\,O,SO^2 \; + \; 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \; = \; 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

$$3^o \quad 2\,O,SO^2 \; + \; 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \; = \; 2\,O^3\begin{cases}SO^2\\H^4\end{cases}$$

$$4^o \quad 2\,O,SO^2 \; + \; 6\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \; = \; 2\,O^4\begin{cases}SO^2\\H^6\end{cases}$$

$$5^o \quad 2\,O,SO^2 \; + \; 12\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \; = \; 2\,O^7\begin{cases}SO^2\\H^{12}\end{cases}$$

Le premier est appelé par les chimistes *acide sulfurique de Saxe* ou de *Nordhausen ;* nous le nommerons *oxyde de bioxy-sulfuryle.*

Le second est l'acide sulfurique ordinaire, nous lui conservons le nom d'*oxyde de sulfuryle ordinaire.* Les autres sont peu importants, ils devraient s'appeler : *Oxyde de sulfuryle bi-hydrique, oxyde de sulfuryle tri-hydrique* et *oxyde de sulfuryle sexta-hydrique.*

§ 387. L'oxyde de sulfuryle reagit avec l'oxyde de nitryle, pour donner un composé solide, incolore, qui entre en fusion à 117°, et qui est soluble dans l'oxyde de sulfuryle ordinaire ; nous en avons déjà parlé au § 382, c'est l'oxyde de sulfuryle et de binitryle $O^3\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{matrix}\right.$

L'oxyde de sulfuryle noircit les matières organiques.

OXYDE DE BIOXY-SULFURYLE $= O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 388. Ce composé est connu généralement sous le nom d'acide sulfurique de Nordhausen, acide sulfurique de Saxe.

Comme nous l'avons vu, il est formé par la combinaison de 2 molécules d'anhydride de sulfuryle avec une molécule d'eau ; sa formule est :

$$O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 2O,SO^2 + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Propriétés. — Lorsqu'il est pur, c'est un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse, de là le nom d'huile de vitriol qu'on lui a donné ; il répand à l'air des fumées blanches, et il possède une très-grande affinité pour l'eau. A—12° il se congèle. Sa densité est de 1,89. L'oxyde de bioxy-sulfuryle dissout le soufre, comme l'anhydride de sulfuryle, en prenant des couleurs brunes, vertes ou bleues, suivant la quantité de soufre. A 45°, il se décompose en oxyde de sulfuryle anhydre et en oxyde de sulfuryle ordinaire (voir § 383). Celui du commerce contient presque toujours de l'oxyde de bisulfuryle et de l'oxyde de sulfuryle ordinaire, et il est souvent coloré en noir par les matières organiques qu'il tient en dissolution.

Les propriétés chimiques et organo leptiques de l'oxyde de bioxy-sulfuryle sont analogues à celles de l'oxyde de sulfuryle ordinaire. Il s'en distingue en ce qu'il peut dissoudre une plus grande quantité d'indigo, c'est à cet usage qu'on l'emploie dans les teintureries.

§ 389. *Préparation.* — On prépare l'oxyde de bioxy-sulfuryle au moyen de l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum que l'on trouve à bon marché dans le commerce sous le nom de vitriol vert.

On introduit ce sel bien desséché dans une cornue en grès que l'on soumet à l'action de la chaleur, l'oxyde de bioxy-sulfuryle distille, il suffit d'en condenser les vapeurs ; il reste dans la cornue de l'oxyde de ferricum. On ne doit pas dépasser une température de 45°.

L'oxyde de sulfuryle et de ferrosum est d'abord décomposé, par la chaleur, en oxydo de bisulfuryle qui se dégage et en oxyde de sulfuryle et de ferricum basique :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Fe^2\end{cases} = O,SO + O^4\begin{cases}SO^2\\Fe^4\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de ferrosum.

L'oxyde de sulfuryle et de ferricum basique est ensuite décomposé en oxyde de ferricum et en anhydride de sulfuryle :

$$O^4\begin{cases}SO^2\\Fe^4\end{cases} + O^4\begin{cases}SO^2\\Fe^4\end{cases} = 2O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 2O,SO^2$$

Mais l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, quoique bien désséché, renferme toujours une molécule d'eau de cristallisation que la chaleur ne peut expulser sans décomposer le sel ; c'est cette eau qui, en se dégageant en même temps que l'anhydride de sulfuryle, transforme ce dernier en oxyde de bioxy-sulfuryle :

$$2O,SO^2 + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^3\begin{cases}SO^2\\SO^2\\H^2\end{cases}$$

OXYDE DE SULFURYLE ORDINAIRE $= O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$

§ 390. Nous le désignerons dorénavant par *Oxyde de sulfuryle.*

Synonymie. — Acide sulfurique ordinaire ; on l'appelle vulgairement *huile de vitriol.*

Il est formé par la double décomposition de une molécule d'anhydride de sulfuryle avec une molécule d'eau, ce qui donne une molécule d'oxyde de sulfuryle :

$$O,SO^2 + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

On peut déterminer très-facilement la quantité d'eau qu'il contient. On introduit, dans un ballon, une certaine quantité d'oxyde de plomb, sur lequel on verse un poids déterminé d'oxyde de sulfuryle ; il faut avoir soin de mettre une quantité d'oxyde de plomb plus grande que celle qui est nécessaire pour se combiner avec l'oxyde de sulfuryle. On chauffe le mélange, et on évapore à sec pour en chasser l'eau. Le résidu

est ensuite calciné et pesé. La différence, entre son poids et celui de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de sulfuryle réunis, est nécessairement la quantité d'eau contenue dans l'oxyde de sulfuryle.

On a trouvé ainsi que l'oxyde de sulfuryle était composé de :

Anhydride de sulfuryle.	81,70
Eau.	18,30
	100,00

Ce qui correspond à la formule $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 391. *Propriétés physiques.* — L'oxyde de sulfuryle est un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse ; sa densité à 15° est de 1,842. A—35° il se congèle ; à 20° il adhère aux vases ; il bout à 325°, et son point d'ebullition est d'autant moins élevé qu'il contient plus d'eau ou que sa densité est moindre. La table suivante, dressée par Dalton, donne le point d'ébullition des acides de différentes densités ; le point d'ébullition est indiqué en degrés de Fahrenheit.

Densités.	Points d'ébullition.	Densités	Points d'ébullition.
1,850	620°	1,769	422°
1,849	605°	1,757	410°
1,848	590°	1,744	400°
1,847	575°	1,730	391°
1,845	560°	1,715	382°
1,842	545°	1,699	374°
1,838	530°	1,684	367°
1,833	515°	1,670	360°
1,827	501°	1,650	350°
1,819	487°	1,520	290°
1,810	473°	1,408	260°
1,801	460°	1,300	240°
1,791	447°	1,200	224°
1,780	435°	1,100	218°

Son ébullition se fait par soubresauts qui sont souvent assez violents pour briser le vase. Les soubresauts sont dûs à la grande densité du liquide ; si l'on chauffe le vase par la partie inférieure, les bulles de vapeurs qui se forment ne peuvent venir crever à la surface que lorsqu'elles ont acquis une grande tension ; c'est au point que la température peut s'élever jusqu'à 340° avant que l'ébullition ne se produise. Alors les bulles grossissent de telle sorte, qu'il se produit subitement une véritable bouffée de vapeur qui soulève le vase.

C'est pourquoi sa distillatiou demande cortaines précautions. Pour distiller l'oxyde de sulfuryle, on l'évapore dans une cornue en verre, et on condense les vapeurs dans un récipient refroidi. Pour éviter les soubresauts, il suffit de placer, dans la cornue, des bouts de fil de platine, les vapeurs se dégagent alors aux extrémités des fils et non plus sur les parois du vase. On évite aussi cet inconvénient, en chauffant la cornue non plus par le fond, mais par sa circonférence, alors l'ébullition se fait sans soubresauts le long des parois. On se sert à cet effet d'une double grille en fer G (fig. 63). On place la cornue au centre, et on dispose les charbons entre les deux grilles o', de sorte que le fond de la cornue *o* reste libre. Pour que les vapeurs ne se condensent pas dans le dôme de la cornue, on la recouvre d'un couvercle en tôle *c*.

La tension de la vapeur d'oxyde de sulfuryle est nulle ; pour le prouver, il suffit de placer, sous le récipient de la machine pneumatique, deux capsules, l'une renfermant de l'oxyde de sulfuryle, et l'autre une dissolution de chlorure do baryum ; on voit qne cette dernière ne se trouble pas, ce qui indique que l'oxyde de sulfuryle n'abandonne pas de vapeurs.

Propriétés organo-leptiques. — L'oxyde de sulfuryle est inodore, il est très-caustique ; lorsqu'il est étendu d'eau, il possède une saveur aigre. Lorsqu'on le frotte entre les doigts, il paraît onctueux parce qu'il dissout l'épiderme : c'est un poison très-violent.

§ 392. *Propriétés chimiques.* — Les propriétés chimiques de l'oxyde de sulfuryle ordinaire sont analogues à celles de l'oxyde de sulfuryle anhydre. Comme lui, si l'on fait passer ses vapeurs à travers un tube chauffé au rouge, olles sont décomposées en oxygène et oxyde de bisulfuryle. Comme lui, il est décomposé par tous les métaux négatifs qui ont une grande affinité pour l'oxygène, tels que le soufre, le charbon, etc., et qui le transforment en oxyde do bisulfuryle.

En présence de ces corps, l'oxydo de sulfuryle so dédouble en anhydride de bisulfuryle, eau et oxygène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = \frac{2\,O.SO}{2\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + O,O$$

Cet oxygèno se porte alors sur le métal réagissant et le transforme en oxyde. La température, à laquelle l'oxyde de sulfuryle se décompose, sera d'autant plus élevée que le métal possède moins d'affinité pour l'oxygène.

Il pourra arriver que certains métaux agissent aussi sur l'oxyde de bisulfuryle dégagé, si la température est suffisante. C'est ainsi, par

exemple, qu'à une température élevée, l'hydrogène décompose l'anhydride de bisulfuryle provenant de la décomposition de l'oxyde de sulfuryle, et on obtiendra de l'eau et un dépôt de soufre (§ 382).

Enfin si on le chauffe avec de l'oxyde de nitryle, on obtient aussi de l'oxyde de sulfuryle et de binitryle $O^3\begin{cases}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{cases}$

§ 393. L'oxyde de sulfuryle concentré, marquant 66° à l'aréomètre de Beaumé, attaque tous les métaux positifs, à une température de 100° à 200°, il faut en excepter les métaux de la septième série, le chrôme, le vanadium, le tantale, et le titane.

Dans cette réaction, on obtient un oxyde de sulfuryle et du radical métallique et un dégagement d'anhydride de bisulfuryle.

En présence du métal, et la chaleur aidant, l'oxyde de sulfuryle se dédouble en anhydride de bisulfuryle, eau et oxygène :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = \frac{2\,O.SO}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O,O$$

L'oxygène se combine alors au métal, pour former un oxyde positif :

$$O,O + 2\,M,M = 2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases}$$

Enfin, cet oxyde fait la double décomposition avec l'oxyde de sulfuryle non décomposé, pour produire un sel de sulfuryle et de l'eau :

$$2\,O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$$

La température, à laquelle l'oxyde de sulfuryle se dédouble, est d'autant plus basse que le métal réagissant possède plus d'affinité pour l'oxygène. Le sel formé, étant presque toujours insoluble dans l'oxyde de sulfuryle concentré, se dépose au fond de la liqueur.

Si l'oxyde de sulfuryle est étendu d'eau, il n'agit plus que sur les métaux positifs des 4 premières séries, le zinc et le cadmium de la cinquième ; on obtient un oxyde de sulfuryle et du métal et un dégagement d'hydrogène. Dans une première double décomposition, le radical métallique s'échange contre l'hydrogène basique de l'oxyde de sulfuryle pour former un oxyde de sulfuryle et du métal et deux molécules d'hydrure métallique :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2\,R,R = O^2\begin{cases}SO^2\\R^2\end{cases} + \underset{\text{Hydrure.}}{2\,H,R}$$

Les deux molécules d'hydrure, en présence d'une autre molécule

d'oxyde de sulfuryle, donnent une seconde molécule d'oxyde de sulfuryle et du métal et 2 molécules d'hydrogène :

$$2H,R \;+\; O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right. \;=\; O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\ R^2\end{matrix}\right. \;+\; 2H,H$$

Dans ce cas, l'action a lieu à froid, il n'y a que le nickel et le cobalt qui exigent l'aide de la chaleur ; le molybdène n'est pas attaqué par l'oxyde de sulfuryle étendu.

Le zinc demande, pour être attaqué, que l'oxyde de sulfuryle soit étendu à un certain degré ; ainsi, pour la préparation de l'hydrogène, il faut que l'oxyde et l'eau soient dans le rapport de 1 à 6, sinon on obtiendrait de l'anhydride de bisulfuryle.

On a remarqué que le zinc chimiquement pur n'est pas attaqué à froid par l'oxyde de sulfuryle étendu, la réaction n'a lieu que si l'on ajoute de l'arsenic. Aussi, le zinc du commerce, qui renferme toujours un peu d'arsenic, est-il attaqué avec énergie.

§ 394. L'oxyde de sulfuryle possède une grande affinité pour l'eau, avec laquelle il peut former 3 composés bien définis, comme nous l'avons dit au § 366. Dans cette double décomposition, il se produit une élévation de température qui est souvent assez forte pour briser le vase où l'on fait le mélange, aussi doit-on opérer avec beaucoup de précautions et verser l'oxyde de sulfuryle en filet mince dans l'eau ; comme il est plus dense il tombe au fond du vase, il faut donc agiter constamment le liquide avec une baguette de verre pour en opérer le mélange.

Si l'on verse de l'eau goutte à goutte dans l'oxyde de sulfuryle concentré, il se dégage une chaleur suffisante pour vaporiser le centre de chaque goutte, et la vapeur, ainsi formée, projette l'acide dans tous les sens.

Quand on abandonne l'oxyde de sulfuryle à l'air, il en absorbe l'humidité, il peut prendre ainsi quinze fois son poids d'eau. Lorsqu'il se combine à l'eau, il y a contraction de 3 pour cent du volume total. C'est cette grande affinité pour l'eau qui le fait employer pour déssécher les gaz.

Si l'on mélange une partie d'oxyde de sulfuryle avec quatre parties de glace, il en détermine la fusion par son affinité pour l'eau ; il se produit alors un abaissement de température qui peut aller jusqu'à 20° en dessous de zéro, parce que toute la chaleur dégagée est absorbée par la glace pour se fondre. Mais si l'on emploie quatre parties d'oxyde de sulfuryle et une partie de glace, il se produit une élévation de température qui peut aller à 100°, parce que la chaleur, dégagée par la combi-

naison de l'oxyde de sulfuryle avec l'eau, l'emporte de beaucoup sur la chaleur absorbée par la glace pour en opérer la fusion.

L'oxyde de sulfuryle décompose l'oxyde de chloryle, il lui prend son eau de combinaison, et ce composé, ne pouvant exister sans eau, se décompose en oxyde de perchloryle et en oxyde de bichloryle qui se dégage sous forme d'un gaz jaune ·

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + 4\,O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right. = O^4\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^6\end{matrix}\right. + \frac{O\left\{\begin{matrix}ClO^3\\ClO^3\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right.}$$

L'affinité de l'oxyde de sulfuryle pour l'eau est tellement grande qu'il décompose les matières organiques, il décompose même les particules organiques contenues dans l'air ; il leur enlève de l'oxygène et de l'hydrogène en quantité suffisante pour former de l'eau avec laquelle il se combine ; ces matières, étant formées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, sont donc transformées en charbon par l'oxyde de sulfuryle concentré. L'indigo fait exception, il s'y dissout sans altération. Un morceau de bois, que l'on plonge dans cet oxyde, devient noir, se charbonne. Si l'on ajoute de l'eau, le charbon se précipite en poudre noire; si l'on chauffe, le charbon s'oxyde aux dépens de l'oxyde de sulfuryle et celui-ci redevient limpide.

M. Bineau a dressé le tableau suivant, qui donne les quantités d'oxyde de sulfuryle hydraté ou anhydre contenues dans un mélange aqueux dont la densité est déterminée par l'aréomètre de Beaumé.

DEGRÉ DE L'ARÉOMÈTRE.	DENSITÉ.	A LA TEMPÉRATURE DE 0°		A LA TEMPÉRATURE DE 15°	
		Oxyde monohydrique pour 100.	Oxyde anhydre pour 100.	Oxyde monohydrique pour 100.	Oxyde anhydre pour 100.
5,0	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	1,345	48,1	35,2	44,3	39,2
38,0	1,357	44,5	36,3	45,5	32,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	"	"
66,4	1,852	95,0	77,5	"	"
66,6	1,857	100,0	81,6	"	"

§ 395. *Préparation.* — Nous avons vu, § 382, que l'anhydride de bisulfuryle pouvait absorber de l'oxygène et se transformer en oxyde de sulfuryle dans deux circonstances ; lorsqu'on fait réagir sur lui l'oxygène en présence de l'eau, ou bien lorsqu'on le met en présence d'un corps oxydant, tel que l'oxyde de nitryle. C'est sur ce dernier principe qu'est basée la fabrication en grand de l'oxyde de sulfuryle. On fait arriver, dans de grandes chambres en plomb, de la vapeur d'eau, de l'air, des vapeurs d'oxyde de nitryle et de l'anhydride de bisulfuryle. Ce dernier est produit par le grillage du soufre brut ou des pyrites. Les réactions, qui se produisent, sont les suivantes :

1° En présence de l'anhydride de bisulfuryle, l'oxyde de nitryle se dédouble en nitryle et en oxygène, qui, avec l'eau, transforme l'anhydride de bisulfuryle. en oxyde de sulfuryle :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = \underset{\text{Nitryle.}}{2AzO^2,AzO^2} + \frac{O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

$$2O,SO + \frac{O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 2O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}.$$

2° L'eau dédouble le nitryle, en oxyde de nitryle et en binitryle :

$$6\,AzO^2,AzO^2 + 4O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 8O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 2AzO,AzO$$

3° Le binitryle, en présence de l'oxygène de l'air, se retransforme en nitryle :

$$2AzO,AzO + 2O,O = 2AzO^2,AzO^2$$

4° Enfin, le nitryle est dédoublé, par l'eau, en binitryle et en oxyde de nitryle qui recommence la première réaction.

En un mot, tout l'oxyde de nitryle décomposé se trouve toujours régénéré par l'air et par l'eau, et il vient sans cesse transformer une certaine quantité d'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle ; les choses pourraient ainsi se poursuivre indéfiniment, sans les pertes qui sont inévitables, et qui nécessitent l'envoi continuel, dans les chambres, de nouvelles quantités d'oxyde de nitryle.

On trouve toujours, dans les chambres de plomb, des cristaux d'oxyde de sulfuryle et de binitryle $O^3\begin{cases}(SO^2)^2\\(AzO)^2\end{cases}$, provenant de l'action de l'oxyde de bisulfuryle sur le nitryle (§ 382) ; ces cristaux se dissolvent en

grande partie dans l'oxyde de sulfuryle, ils le chargent de nitryle qui altère la pureté du produit.

On peut, par une expérience bien simple, exécuter toutes les réactions que nous venons d'énoncer. On fait arriver, dans un grand ballon A (fig. 64), de l'anhydride de bisulfuryle préparé dans le matras B, et du binitryle obtenu dans le flacon C ; le ballon est rempli d'air et ses parois sont mouillées.

Le binitryle est transformé, par l'air, en nitryle qui remplit le ballon de vapeurs rouges. On voit bientôt ces vapeurs se décolorer par suite de la transformation du nitryle en oxyde de nitryle et en binitryle, par l'humidité du ballon. L'oxyde de nitryle transforme l'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle qui se dépose au fond et ruisselle sur les parois. Le binitryle est de nouveau retransformé par l'air en nitryle, et celui-ci en binitryle et en oxyde de nitryle qui donne lieu à une nouvelle quantité d'oxyde de sulfuryle. On voit cette suite de réactions se continuer, tant qu'il reste de l'air dans le ballon ; et si, par un des tubes adaptés au ballon, on y fait arriver un courant lent d'air et de vapeur d'eau, on peut, avec la même quantité de binitryle, transformer indéfiniment de l'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle.

L'oxyde de sulfuryle des chambres de plomb est toujours très-étendu ; on le concentre dans des cornues de plomb jusqu'à ce qu'il marque 59° Beaumé ; on termine sa concentration en le distillant dans un alambic en platine.

§ 396. *Purification de l'oxyde de sulfuryle.* — L'oxyde de sulfuryle du commerce n'est pas pur, il contient de l'oxyde de sulfuryle et de plomb, des produits nitreux, de l'oxyde d'arsényle et des matières organiques.

Pour reconnaître le sel de plomb, il suffit d'y ajouter de l'eau, le sel de plomb insoluble se précipite. On l'en sépare par la distillation.

On reconnaît la présence des produits nitreux :

1° Par l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum qui prend une couleur rouge.

2° Par l'indigo qui s'y décolore.

3° Par l'oxyde de permanganyle et de potassium qui se décolore.

4° Par l'oxyde de chromyle, de potassium et d'hydrogène qui devient vert.

Pour en purifier l'oxyde de sulfuryle, il suffit de le chauffer avec un peu d'oxyde de sulfuryle et d'ammonium ; il se produit de l'eau et de l'azote (Pelouze) :

$$O\left\{\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\2AzH^4\end{matrix}\right. = 2Az,Az + \frac{O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right.}{3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

L'arsenic provient des pyrites, on le reconnaît avec l'appareil de Marsch que nous décrirons plus tard. Pour l'en purifier, M. Dupasquier emploie le sulfure de baryum, qui donne de l'oxyde de sulfuryle et de baryum et du sulfure de sulfarsényle :

$$4S\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right. = S^3\left\{\begin{matrix}AsS\\H^3\end{matrix}\right. + 4O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$$

Sulfure de baryum. — Oxyde d'arsényle. — Sulfure de sulfarsényle. — Oxyde de baryum.

$$4O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + 4O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 4O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 4O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle et de baryum.

Pour débarasser l'oxyde de sulfuryle des matières organiques qui le colorent en noir, il suffit de le faire bouillir (§ 394).

OXYDE DE SULFURYLE BIHYDRIQUE ET TRIHYDRIQUE.

§ 397. Nous avons vu, § 394, que si l'on ajoute de l'eau à l'oxyde de sulfuryle, dans une proportion déterminée, il y a contraction du volume total ; il s'ensuit qu'il ne se produit pas ici un simple mélange, mais bien une combinaison. On peut ainsi obtenir deux combinaisons à proportions définies.

La première de ces combinaisons est l'oxyde de sulfuryle bihydrique ; on la prépare en ajoutant, à l'oxyde de sulfuryle, un poids d'eau égal à celui qu'il contient :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^4\end{matrix}\right.$$

A 0° le liquide se congèle, en donnant des cristaux réguliers qui peuvent subsister jusqu'à la température de 7 ou 8 degrés. Ce composé diffère donc par là de l'oxyde de sulfuryle ordinaire qui ne se congèle qu'à — 35°. Lorsqu'on chauffe ce composé, il perd la moitié de son eau, pour redevenir oxyde de sulfuryle ordinaire.

La seconde combinaison, c'est-à-dire l'oxyde de sulfuryle trihydrique, s'obtient en ajoutant, à l'oxyde de sulfuryle ordinaire, un poids d'eau double de celui qu'il renferme :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = O^4\begin{cases}SO^2\\H^6\end{cases}$$

Cette combinaison est moins bien définie que la précédente, cependant on est autorisé à en admettre l'existence, si l'on tient compte des phénomènes physiques qui se développent lorsqu'on fait le mélange ; on observe une élévation de température et le volume total est plus petit que la somme des volumes des composants.

On a encore admis l'existence d'une autre combinaison dont la formule serait $O^7\begin{cases}SO^2\\H^{12}\end{cases}$; mais elle est encore moins bien définie que la précédente.

OXY-SULFURE DE SULFURYLE OU OXYDE DE TÉTRASULFURYLE.

§ 398. *Synonymie.* — Acide hyposulfureux.

Ce composé n'a pu encore être isolé jusqu'aujourd'hui; mais on connait des oxydes intermédiaires bien définis formés par cet oxyde, et qui se produisent dans des circonstances que nous examinerons tantôt. Ces oxydes intermédiaires ont pour formule brute $S^2O^3R^2$; ils diffèrent des sels formés par l'oxyde de bisulfuryle SO^3R^2, en ce qu'ils contiennent plus de soufre. On pourra donc formuler le composé qui nous occupe de deux manières. On peut le considérer comme un oxyde négatif formé par la substitution, à l'hydrogène du type eau, d'un radical particulier S^2O qui, d'après les règles de notre nomenclature, serait appelé *tétrasulfuryle* ; l'oxyde formé aurait pour formule $O^2\begin{cases}S^2O\\H^2\end{cases}$, et serait de l'oxyde de tétrasulfuryle; les sels qu'ils donnent seraient donc représentés par $O^2\begin{cases}SO^2\\R^2\end{cases}$.

On peut aussi le faire dérivor du type mixte ou conjugé, eau et sulfure d'hydrogène $\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}H^2\\H^2\end{cases}$, dans lequel on substitue le radical *sulfuryle* SO^2 au radical hydrogène ; sa formule devient alors $\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$ et on doit le nommer *oxy-sulfure de sulfuryle ;* les sels qu'ils donnent sont représentés par $\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\R^2\end{cases}$.

Le mode de formation de ce composé nous engage à le considérer comme de l'oxy-sulfure de sulfuryle ; car il se produit chaque fois qu'on fait agir du soufre sur un sel de bisulfuryle.

§ 399. *Composition.* — On détermine sa composition en recherchant les quantités de soufre et d'oxygène contenues dans l'oxy-sulfure de

sulfuryle et de baryum, et en déduisant l'oxygène par différence, on a trouvé qu'il était formé de :

Soufre.	66,66	ou	129,68
Oxygène. . . .	33,34	»	64,00
	100,00		193,68

Sa formule sera donc : $\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}$

§ 400. Cet oxyde n'a pu être isolé jusqu'à ce jour, on ne le connait qu'en combinaison avec les bases, constituant des oxydes intermédiaires qui ont pour formule $\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\{\begin{matrix}SO^2\\R^2\end{matrix}$. Ces composés se forment dans plusieurs circonstances que nous allons examiner :

1° Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'oxyde de bisulfuryle et de sodium avec des fleurs de soufre en excès, l'oxy-sulfure de sulfuryle et de sodium cristallise :

$$2O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Na^2\end{matrix}\right. + S,S = 2\left(\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right.\right)$$

2° Lorsqu'on abandonne, au contact de l'air, une dissolution de bisulfure de potassium :

$$2S\left\{\begin{matrix}KS\\K\end{matrix}\right. + 3\,O,O = 2\left(\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.\right)$$

3° L'orsqu'on fait arriver de l'anhydride de bisulfuryle sur du quintisulfure de potassium :

$$4\,S\left\{\begin{matrix}KS^2\\KS^2\end{matrix}\right. + 6\,O,SO = 4\left(\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.\right) + 9\,S,S$$

4° Lorsqu'on met un morceau de fer ou de zinc dans une dissolution d'anhydride de bisulfuryle, il se dissout et il se forme un mélange d'oxy-sulfure de sulfuryle et du métal et d'oxyde de bisulfuryle et du même métal :

$$2\,Zn,Zn + 3\,O,SO = \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Zn^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Zn^2\end{matrix}\right.$$

5° Lorsqu'on fait bouillir de la potasse ou de la baryte avec des fleurs de soufre :

$$3\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + 6\,S,S = 2\,S\left\{\begin{matrix}KS^2\\KS^2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

OXYDE DE DITHIONYLE $= O^2\begin{cases}S^2O^4\\H^2\end{cases}$

§ 401. *Synonymie.* — Acide hyposulfurique.

On détermine la composition de l'oxyde de dithionyle, au moyen de l'oxyde double de dithionyle et de baryum. On calcine ce composé qui se transforme, par la chaleur, en anhydride de bisulfuryle et en oxyde de sulfuryle et de baryum. On pèse ce dernier et de son poids on calcule la quantité d'oxyde de baryum.

On calcine alors un certain poids d'oxyde de dithionyle et de baryum avec de la potasse, on obtient ainsi un mélange d'oxyde de sulfuryle et de baryum et d'oxydo de sulfuryle et de potassium ; on traite par l'eau, on sature la liqueur par de l'oxyde de nitryle, on la traite par du chlorure de baryum qui précipite tout le soufre à l'état d'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble. On le recueille sur un filtre et on le pèse ; de son poids on détermine celui du soufre.

Connaissant la quantité d'oxyde de baryum et de soufre, on la retranche du poids de l'oxyde de dithionyle et de baryum, et on obtient le poids de l'oxygène. On a trouvé ainsi que 100 parties d'oxyde de dithionyle contiennent :

Soufre.	44,44
Oxygène	55,56
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes ou 64,84 de soufre et à 5 atomes ou 80 d'oxygène. Sa formule sera donc :

Dérivé secondaire. . . . . O,S^2O^4

Dérivé primaire . . . . $O^2\begin{cases}S^2O^4\\H^2\end{cases}$

§ 402. L'anhydride de dithionyle (dérivé secondaire) n'est pas connu. L'oxyde hydraté (dérivé primaire) est un liquide incolore, qui peut être amené, dans le vide, à une densité de 1,347 ; si l'on veut pousser la concentration plus loin, il se décompose en anhydride de bisulfuryle et oxyde de sulfuryle :

$$O^2\begin{cases}S^2O^4\\H^2\end{cases} + O^2\begin{cases}S^2O^4\\H^2\end{cases} = 2O,SO + 2O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases}$$

La chaleur lui fait éprouver la même décomposition. L'oxyde de dithionyle est inodore, il possède une saveur acide. Il fait la double décomposition avec les bases pour former des oxydes doubles de dithio-

nyle et de métal. Comme l'oxyde de sulfuryle, il donne un dégagement d'hydrogène, lorsqu'on le traite par l'eau et le zinc. L'oxygène, l'oxyde de nitryle, tous les corps oxydants et le chlore, n'ont aucune action à froid sur l'oxyde de dithionyle ; mais, à l'aide de l'ébullition, ces corps le transforment en oxyde de sulfuryle ; le chlore décompose l'eau et agit par l'oxygène qu'il met en liberté :

$$\frac{2\,O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\H^2\end{Bmatrix}}{2\,O\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}} + O,O = 4\,O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\H^2\end{Bmatrix}$$

Cette transformation se fait peu à peu, d'après Heeren, lorsqu'on abandonne cet oxyde au contact de l'air.

§ 403. *Préparation.* — Pour le préparer, on fait arriver un courant d'anhydride de bisulfuryle, dans de l'eau tenant en suspension du manganyle finement broyé, jusqu'à ce que l'odeur s'en fasse sentir (fig. 65). On obtient de l'oxyde de dithionyle et de manganosum et de l'oxyde de sulfuryle et de manganosum qui restent en solution :

$$10\,O,SO + 3\,Mn^2O^2,Mn^2O^2 = 4\,O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\Mn^2\end{Bmatrix} + 2\,O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Mn^2\end{Bmatrix}$$

On filtre et on verse dans la liqueur une solution d'oxyde de baryum, qui produit un précipité d'oxyde de sulfuryle et de baryum et d'oxyde de manganosum, il reste dans la liqueur de l'oxyde de dithionyle et de baryum :

$$2\,O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Mn^2\end{Bmatrix} + 2\,O\begin{Bmatrix}Ba\\Ba\end{Bmatrix} = 2\,O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Ba^2\end{Bmatrix} + 2\,O\begin{Bmatrix}Mn\\Mn\end{Bmatrix}$$

Oxyde de baryum. — Oxyde de sulfuryle et de baryum. — Oxyde de manganosum.

$$4\,O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\Mn^2\end{Bmatrix} + 4\,O\begin{Bmatrix}Ba\\Ba\end{Bmatrix} = 4\,O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\Ba^2\end{Bmatrix} + 4\,O\begin{Bmatrix}Mn\\Mn\end{Bmatrix}$$

Oxyde de dithionyle et de baryum.

On filtre, et on verse goutte à goutte, dans la liqueur, de l'oxyde de sulfuryle étendu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité d'oxyde de sulfuryle et de baryum qu'on sépare par filtration :

$$O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\Ba^2\end{Bmatrix} + O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\H^2\end{Bmatrix} = O^2\begin{Bmatrix}SO^2\\Ba^2\end{Bmatrix} + O^2\begin{Bmatrix}S^2O^4\\H^2\end{Bmatrix}$$

Il reste dans la liqueur de l'oxyde de dithionyle ; on la concentre sous

le récipient de la machine pneumatique. On ne peut pas l'évaporer à l'aide de la chaleur, car nous avons vu que celle-ci décompose l'oxyde de dithionyle.

OXYDES DE TRITHIONYLE, DE TÉTRATHIONYLE ET DE PENTATHIONYLE.

§ 404. L'oxyde de trithionyle $O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\H^2\end{matrix}\right.$ se forme lorsqu'on fait digérer, pendant plusieurs jours à 40° ou 50° du soufre, avec de l'oxyde de bisulfurylo et de baryum acide, on obtient de l'oxyde de trithionyle et de baryum qui cristallise en aiguilles blanches :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}SO\\Ba\\H\end{matrix}\right. + S,S = O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\Ba^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

On verse goutte à goutte de l'oxyde de sulfuryle faible sur le sel, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'oxyde de sulfuryle et de baryum ; l'oxyde de trithionyle reste en solution. Cet oxyde précipite en noir par l'oxyde de mercurosum, c'est ce qui le distingue des oxydes tétrathionyle et pentathionyle, qui précipitent en jaune par ce réactif.

§ 405. L'oxyde de tétrathionyle se produit lorsqu'on traite par l'iode de l'oxy-sulfure de sulfuryle et de baryum :

$$2\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right. + Io,Io = 2Io,Ba + O_2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\Ba_2\end{matrix}\right.$$

Ce sel cristallise ; pour en séparer l'oxyde de tétrathionyle, il suffit de le traiter encore par l'oxyde de sulluryle étendu. Cet oxyde est assez stable ; lorsqu'il est étendu, on peut le faire bouillir, sans l'altérer, pourvu qu'on y ajoute de l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore ; sans cela, l'oxyde se concentre et se décompose.

L'oxyde de nitryle le décompose vivement et en précipite du soufre, L'oxyde de sulfuryle étendu et le chlorure d'hydrogène ne l'altèrent pas.

§ 406. L'oxyde de pentathionyle s'obtient en faisant passer un courant d'anhydride de bisulfuryle dans du sulfure d'hydrogène :

$$10\,O,SO + 10\,S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 8\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{2\,O_2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\H_2\end{matrix}\right.}{5\,S,S}$$

Cet oxyde est très-peu stable, sa dissolution se trouble bientôt et dépose du soufre ; il se transforme d'abord en oxyde de tétrathionyle, celui-ci finit par se décomposer à son tour pour devenir oxyde de trithionyle. Sa densité est de 1,27.

Ces trois oxydes ne sont connus qu'hydratés ; ils sont liquides, d'une

consistance syrupeuse, ils sont inodores, incolores et possèdent une saveur acide. La chaleur les décompose et on obtient successivement les produits suivants :

Avec l'oxyde de pentathionyle :

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\H^2\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\H^2\end{matrix}\right. + S,S$$

L'oxyde de tétrathionyle se dédouble ensuite en oxyde de trithionyle et soufre :

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\H^2\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\H^2\end{matrix}\right. + S,S$$

L'oxyde de trithionyle se décompose à son tour en oxyde de dithionyle et soufre :

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\H^2\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right. + S,S$$

Enfin l'oxyde de dithionyle se dédouble, comme nous l'avons vu, en oxyde de sulfuryle et anhydride de bisulfuryle.

Ces trois oxydes sont décomposés par la potasse en dissolution ; d'après Fordos et Gillis, les produits de cette décomposition sont de l'oxyde de bisulfuryle et de potassium ou bien de l'oxy-sulfure de sulfuryle et de potassium, et il ne se forme jamais d'oxyde de sulfuryle et de potassium ni de sulfure :

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^3O^4\\S^3O^4\end{matrix}\right. + 5O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 4O^2\left\{\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde de potassium.	Oxy-sulfure de sulfuryle et de potassium.	Oxyde de bisulfuryle et de potassium.

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^4O^4\\S^4O^4\end{matrix}\right. + 5O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 3\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2O^2\left\{\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right.$$

$$O^2\left\{\begin{matrix}S^5O^4\\S^5O^4\end{matrix}\right. + 5O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 5\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

2°. — GROUPE SÉLÉNIQUE.

§ 407. Les oxydes de ce groupe correspondent aux oxydes du groupe sulfurique, mais la série n'est pas complète ; on ne connaît, jusqu'aujourd'hui, que deux oxydes qui correspondent aux oxydes de bisulfuryle et de sulfuryle, ce sont :

L'oxyde de bisélényle	Dérivé secondaire	O,SeO
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}SeO\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de sélényle	Dérivé secondaire	O,SeO^2
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\H^2\end{matrix}\right.$

OXYDE DE BISÉLÉNYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}SeO\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 408. *Synonymie.* — Acide sélénieux.

L'oxyde de bisélényle est un corps solide qui cristallise en aiguilles blanches, transparentes. Il se volatilise sans se fondre en donnant une vapeur jaune d'une odeur repoussante de choux pourris.

Il cède facilement son oxygène aux corps qui en sont avides, le sélénium se sépare et se précipite, c'est ainsi qu'il est réduit par l'oxyde de bisulfuryle, et plusieurs métaux positifs comme le fer et le zinc. L'oxyde de bisélényle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il possède une saveur acide.

On l'obtient en faisant passer un courant d'oxygène sur un morceau de sélénium que l'on chauffe légèrement. On introduit un morceau de sélénium dans un tube *a b* recourbé que l'on chauffe avec une lampe (fig. 66), et on y fait passer un courant d'oxygène; le sélénium brûle avec une flamme bleue et l'oxyde de bisélényle va se condenser en aiguilles dans la partie froide du tube. L'oxyde, ainsi obtenu, est l'oxyde hydraté. Si l'on chauffe le tube assez fortement, on obtient une masse translucide demi-fondue, qui est l'anhydride. Mais il est très-déliquescent, il absorbe l'humidité de l'air avec une violence telle qu'il est difficile de le peser assez vite. Il abandonne cette eau à une chaleur inférieure à celle de la volatilisation de l'oxyde.

Si l'on pèse le tube avant et après l'opération, on aura le poids de l'oxygène absorbé ; connaissant celui du sélénium, on aura la composition de l'anhydride de bisélényle. Il est composé de :

Sélénium. . .	71,06
Oxygène. . .	28,94
	100,00

On peut encore obtenir l'oxyde de bisélényle, en dissolvant du sélé-

nium dans un mélange d'oxyde de nitryle et de chlorure d'hydrogène. On évapore la solution et il reste une matière blanche qui est de l'oxyde de bisélényle.

OXYDE DE SÉLÉNYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 409. *Synonymie.* — Acide sélénique.

Cet oxyde présente beaucoup d'analogies avec l'oxyde de sulfuryle, on ne connaît que l'oxyde hydraté (dérivé primaire) qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\H^2\end{matrix}\right.$. C'est un liquide incolore, d'une saveur acide et qui, comme l'oxyde de sulfuryle possède une grande affinité pour l'eau. Il est décomposé vers 300° en oxygène et oxyde de bisélényle.

Sa densité est de 1,6. Il dissout un grand nombre de métaux positifs, même l'or. Il n'est pas décomposé par l'anhydride de bisulfuryle. Le chlorure d'hydrogène le décompose ; à l'ébullition, il se produit de l'oxyde de bisélényle et il se dégage du chlore :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2Cl,H = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{O^2\left\{\begin{matrix}SeO\\H^2\end{matrix}\right.}{Cl,Cl}$$

Il n'est pas décomposé par le sulfure d'hydrogène.

Il fait la double décomposition avec l'oxyde de baryum pour former un oxyde de sélényle et de baryum qui n'est pas décomposé par l'oxyde de sulfuryle.

Pour le préparer, on chauffe, dans un creuset de terre, un mélange de séléniure de plomb et d'oxyde de nitryle et de potassium, on obtient de l'oxyde de sélényle et de potassium. On reprend la masse par l'eau et on y verse de l'oxyde de nitryle et de plomb qui précipite de l'oxyde de sélényle et de plomb que l'on recueille sur un filtre. On le lave et on le met en suspension dans l'eau, puis on y fait passer un courant de sulfure d'hydrogène, il se produit du sulfure de plomb insoluble et de l'oxyde de sélényle qui reste en dissolution dans l'eau :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\Pb^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SeO^2\\H^2\end{matrix}\right. + S\left\{\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right.$$

Oxyde de sélényle et de plomb. — Sulfure d'hydrogène. — Sulfure de plomb.

On filtre et on concentre la liqueur par la chaleur ; on ne doit pas pousser la concentration au-delà de 290°, car l'oxyde de sélényle se décomposerait. D'après cela, on pourra déterminer la composition de l'oxyde de sélényle. On traite un poids connu de sélénium par de l'oxyde

de nitryle et de potassium. On traite par l'eau, on met dans la liqueur un excès d'oxyde de plomb et on fait bouillir. On filtre le précipité qui renferme de l'oxyde de sélényle et de plomb et l'excès d'oxyde de plomb, et on le pèse. La différence entre ce poids et celui du sélénium et de l'oxyde de plomb employé, donne la quantité d'oxygène absorbé par le sélénium pour se transformer en oxyde de sélényle. On trouve ainsi qu'il est composé de :

Sélénium	62,08
Oxygène.	37,92
	100,00

3°. — GROUPE TELLURIQUE.

§ 410. Ce groupe comprend deux oxydes qui correspondent à l'oxyde de bisulfuryle et à l'oxyde de sulfuryle, ce sont :

L'oxyde de bitelluryle	Dérivé secondaire	O,TeO
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}TeO\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de telluryle	Dérivé secondaire	O,TeO^2
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}TeO^2\\H^2\end{matrix}\right.$

OXYDE DE BITELLURYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}TeO\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 411. *Synonymie.* — Acide tellureux.

On obtient l'anhydride de bitelluryle en chauffant, à une température élevée, le tellure au contact de l'air. En pesant le tellure avant et après l'opération, on aura la quantité d'oxygène absorbée. On a trouvé ainsi pour la composition de l'oxyde de bitelluryle :

Tellure.	79,96
Oxygène	20,03
	100,00

On l'obtient encore en attaquant le tellure par l'oxyde de nitryle, ou bien en décomposant l'eau par le chlorure de tellure. Ainsi préparé, l'oxyde de bitelluryle se précipite en flocons blancs qui sont de l'oxyde de bitelluryle hydraté.

L'anhydride de bitelluryle est soluble dans l'eau. Il diffère de l'anhydride de bisulfuryle en ce qu'il est décomposé par le charbon qui lui enlève son oxygène et souvent il se produit une détonation.

A la chaleur rouge, l'hydrogène le décompose aussi, mais lentement.

OXYDE DE TELLURYLE $= O^2 \left\{ \begin{matrix} TeO^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$

§ 412. *Synonymie.* — Acide tellurique.

L'oxyde de telluryle n'est connu qu'en combinaison avec l'eau, il constitue alors des cristaux prismatiques hexagonaux, solubles dans l'eau.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'oxyde de bitelluryle et de potassium renfermant un excès d'oxyde de potassium. On traite la liqueur par l'oxyde de baryum qui forme de l'oxyde de telluryle et de baryum insoluble. On filtre et on décompose celui-ci par l'oxyde de sulfuryle qui forme de l'oxyde de sulfuryle et de baryum insoluble ; la liqueur renferme l'oxyde de telluryle. On filtre et on fait cristalliser.

Pour déterminer sa composition, on traitera un poids connu de tellure par de l'oxyde de nitryle et de potassium ; on reprend par l'eau, on y fait passer un courant de chlore pour être certain que tout l'oxyde de bitelluryle et de potassium est transformé en oxyde de telluryle et de potassium. On précipite la solution par un certain poids d'oxyde de plomb en excès et on opérera comme pour l'oxyde de sélényle. On a trouvé ainsi qu'il contient :

Tellure.	72,89
Oxygène	27,11
	100,00

Ce qui correspond à 1 atome de tellure et 3 d'oxygène, et à la formule O,TeO^2.

A. — SÉRIE CARBONIQUE.

§ 413. Cette série ne comprend qu'un seul groupe, c'est le *groupe carbonique.*

GROUPE CARBONIQUE.

§ 412. Nous ne rangeons dans le groupe carbonique qu'un seul oxyde négatif, c'est :

L'oxyde de carbonyle	Dérivé secondaire	O,CO
	Dérivé primaire	$O^2\begin{cases}CO\\H^2\end{cases}$

OXYDE DE CARBONYLE.

ANHYDRIDE DE CARBONYLE = O,CO.

§ 415. Il est connu sous le nom d'*acide carbonique*.

Sa composition a été déterminée d'une manière exacte par MM. Dumas et Stas par le procédé suivant :

On dispose, sur un fourneau long, un tube en porcelaine A B ; à son extrémité A on place, dans une petite nacelle de platine, un morceau de carbone très pur, du diamant ou du graphite, d'un poids connu ; à l'autre extrémité B on y a introduit de l'oxyde de cuivre. On fait passer, à travers ce tube chauffé au rouge, un courant d'oxygène pur et désséché par son passage à travers un tube en U *a* (fig. 68) contenant de la pierre ponce humectée d'oxyde de sulfuryle. Le carbone brûle et se transforme partie en anhydride de carbonyle et partie en carbonyle ; mais ce dernier est transformé en anhydride de carbonyle par l'oxyde de cuivre qui a été placé dans le tube à cet effet. Le gaz anhydride de carbonyle se rend dans un tube en U *b* rempli de morceaux de pierre ponce humectés d'oxyde de sulfuryle qui retient son humidité ; il passe ensuite dans un tube à boules *c* contenant une dissolution concentrée de potasse qui retient l'anhydride de carbonyle ; le peu de gaz qui pourrait échapper est retenu dans le tube en U *d* qui renferme de la pierre ponce imbibée d'une solution d'oxyde de potassium. Comme les gaz, en se dégageant, pourraient enlever une certaine quantité de vapeur d'eau à la dissolution de potasse, on a disposé un dernier tube en U *e* dans lequel on a placé de la pierre ponce humectée d'oxyde de sulfuryle qui retient ces vapeurs.

Si l'on pèse les tubes *c*, *d* et *e* avant et après l'opération, on aura la quantité d'anhydride de carbonyle absorbée ; le poids du carbone étant connu, on en retranchera celui du résidu de la nacelle de platine et on aura ainsi le poids du carbone qui a donné lieu à la formation de l'anhydride de carbonyle.

On a trouvé que l'anhydride de carbonyle renferme :

Carbone	27,27
Oxygène	72.73
	100,00

Ce qui correspond à 1 atome de carbone et 2 atomes d'oxygène. Nous représenterons donc sa formule par O,CO.

L'oxyde de carbonyle sera représenté par la formule $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right.$.

§ 416. *Préparation.* — L'anhydride de carbonyle peut se préparer directement par la combustion du charbon. Dans les laboratoires, on l'obtient en traitant un oxyde de carbonyle et de radical basique par un oxyde négatif ou du chlorure d'hydrogène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ca^2\end{matrix}\right. + \frac{O,CO}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de carbonyle et de calcium.	Oxyde de sulfuryle.	Oxyde de sulfuryle et de calcium.	Anhydride de carbonyle, plus eau.

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,H = 2\,Cl,Ca + \frac{O,CO}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Chlorure d'hydrogène.	Chlorure de calcium.

On se sert ordinairement de craie ou de marbre (oxyde de carbonyle et de calcium), que l'on introduit dans un flacon à deux tubulures muni d'un tube de dégagement (fig 69).

On verse peu à peu, par le tube à entonnoir A, de l'oxyde de sulfuryle ou du chlorure d'hydrogène étendu d'eau ; l'action a lieu à froid, il se produit une effervescence très-vive ; on recueille le gaz sur la cuve à eau ou sur le mercure.

Lorsqu'on se sert du marbre, on ne peut employer l'oxyde de sulfuryle, parce que l'oxyde de sulfuryle et de calcium formé, étant insoluble, se dépose sur le marbre, le préserve du contact de l'oxyde, et l'action cesse ; on devra se servir du chlorure d'hydrogène qui donne du chlorure de calcium soluble. Avec la craie, variété très-tendre et très-perméable, il faudra au contraire employer l'oxyde de sulfuryle, parce qu'avec le chlorure d'hydrogène l'action serait trop vive. L'anhydride de carbonyle est beaucoup plus pur, lorsqu'on se sert d'oxyde de sulfuryle, parce que le chlorure d'hydrogène est volatil, et il s'en dégage toujours un peu avec l'anhydride de carbonyle.

§ 417. *Propriétés physiques.* — L'anhydride de carbonyle est un gaz incolore, qui n'entretient pas la combustion, une bougie allumée s'y éteint aussitôt ; sa densité est de 1,529, ce gaz est donc plus pesant que l'air atmosphérique, c'est ce qui fait qu'on peut le transvaser d'un

vase dans un autre tout comme on le ferait d'un liquide (fig. 70). C'est pour ce motif que, dans les grottes où on le rencontre dans la nature et dans les galeries de mines, il se tient toujours en couche sur le sol, tandis qu'il n'y en a pas dans les régions supérieures. Un litre de ce gaz, à 0° et à la pression normale 0m,76, pèse 1,977 grammes. Son calorique spécifique est 1,2583.

L'anhydride de carbonyle n'est pas un gaz permanent, il peut se liquéfier par la pression, et cette pression devra être d'autant plus forte que la température est plus élevée. C'est ainsi qu'à 0° il faut une pression de 36 atmosphères, tandis qu'il n'exige que 27 atmosphères à 10° en dessous de zéro et 18 seulement à 30° en dessous de zéro ; à 30°, il faut une pression de 75 atmosphères pour liquéfier l'anhydride de carbonyle.

On prépare l'anhydride de carbonyle liquide au moyen de l'appareil de M. Thilorier. Cet appareil (fig. 71) se compose d'un cylindre en fonte V, renforcé par des cercles en fer, et dans lequel on introduit 2 kil. d'oxyde de carbonyle et de sodium acide $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Na\\H\end{matrix}\right.$ avec trois litres et demi d'eau. On verse alors de l'oxyde de sulfuryle dans un tube en cuivre T maintenu vertical. Le cylindre est fermé par une forte vis *v* appliquée sur une lame de plomb qui, par sa malléabilité, ferme tous les issues. Le cylindre est suspendu à son centre sur deux tourillons *a* et *b*, de manière à pouvoir lui imprimer un mouvement oscillatoire au moyen d'une manivelle, par ce mouvement le vase T se renverse et l'oxyde de sulfuryle se déverse sur l'oxyde de carbonyle et de sodium ; l'anhydride de carbonyle, qui se dégage, étant emprisonné, exerce dans le cylindre une pression de près de 100 atmosphères qui détermine sa liquéfaction.

Lorsque l'anhydride de carbonyle est liquéfié on le distille. A cet effet le cylindre V communique, au moyen d'un tube en cuivre *tt* avec un autre cylindre en fonte V'; lorsqu'on ouvre le robinet R, l'anhydride de carbonyle distille et vient se condenser dans le cylindre V' que l'on a soin de refroidir.

Si l'on fait arriver un jet d'anhydride de carbonyle dans une bouteille en métal (fig. 72) que l'on présente au robinet R' du cylindre V', elle s'emplit d'une matière blanche, floconneuse qui est de l'anhydride de carbonyle solide, produit par le refroidissement considérable que l'anhydride de carbonyle subit en passant de l'état liquide à l'état gazeux.

L'anhydride de carbonyle liquide est incolore, très-mobile, à 0° il possède une densité de 0,98, à + 27° elle est 0,72. C'est le plus dilatable de tous les corps liquides, son coëfficient de dilation est plus grand

que celui de l'air, il varie avec la température, ainsi : la dilatation étant représentée par 100 à 0°, elle sera : 106 à 10°, 118 à 20° et 142 à 30°. Il produit, en se volatilisant, un froid très-considérable, que l'on a évalué à 100° en dessous de zéro, il peut occasionner des brulûres très-graves. La diminution de température, qui s'opère, est suffisante pour solidifier l'anhydride de carbonyle. Ainsi, nous venons de voir que si l'on fait arriver un jet d'anhydride de carbonyle liquide dans une bouteille en métal, le vase se remplit d'une matière floconneuse, blanche comme la neige, qui se laisse pétrir dans la main. On peut tenir l'anhydryde de carbonyle solide dans la main, sans éprouver une très-grande sensation de froid, parce qu'il est isolé de l'épiderme par un courant d'oxyde gazeux qui se dégage constamment et empêche le contact immédiat. Mais si on le comprime, on éprouve une sensation analogue à celle que produirait un fer chaud et il s'ensuit une brulûre grave. L'anhydride de carbonyle absorbe l'humidité de l'air et paraît répandre des fumées ; il peut se conserver plus longtemps que l'anhydride de carbonyle liquide, parce qu'il est mauvais conducteur de la chaleur et que, par suite, son évaporation est lente. La tension de ce liquide croît considérablement avec la température, ainsi que le montre le tableau suivant :

TEMPÉRATURES EN DEGRÉS.	TENSIONS EN ATMOSPHÉRES.
— 78,8	1,2 atmosph.
— 70,6	2,3 »
— 59,4	4,6 »
— 51,0	7,0 »
— 40,0	11,0 »
— 40,0	15,5 »
— 20,0	21,5 »
— 10,0	29,0 »
— 5,0	33,0 »
0	38,5 »
+ 10	45,0 »
+ 20	56,0 »
+ 30	73,0 »

L'anhydride de carbonyle liquide se solidifie à 70° en dessous de zéro.

Le froid, qu'il produit en se volatilisant, est tel qu'il rend l'oxyde de sulfuryle pâteux, le chlorure d'hydrogène bitumineux, et ces corps deviennent inertes vis-à-vis des autres composés. L'anhydride de carbonyle liquide peut solidifier le mercure et lui donner l'apparence du plomb.

Si on mélange l'anhydride solide avec de l'éther, il peut produire des froids bien plus considérables encore, et qui sont suffisants pour solidifier le chlore, le tétranitryle, le sulfure d'hydrogène, l'anhydride de bisulfuryle, etc.

Ce mélange peut solidifier l'anhydride liquide en une masse incolore, ressemblant à de la glace.

L'anhydride de carbonyle liquide est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles et le sulfure de sulfocarbonyle.

Propriétés organo-leptiques. — L'anhydride de carbonyle possède une saveur aigrelette, qui est surtout sensible dans les liquides mousseux; il a une légère odeur. Il n'entretient pas la vie, il est très-vénéneux, l'air qui en contient 1/5 est mortel.

§ 418. *Propriétés chimiques.* — L'anhydride de carbonyle n'est pas décomposé par la chaleur seule. Un grand nombre d'étincelles électriques le décomposent en oxygène et carbonyle, mais la décomposition n'est jamais complète :

$$O,CO + O,CO = O,O + CO,CO$$

Il n'est décomposé que par un petit nombre de métaux négatifs, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, il leur abandonne alors une partie de son oxygène pour se transformer en carbonyle.

Ainsi, l'hydrogène et le carbone le décomposent à la chaleur rouge, et on obtient de l'eau et du carbonyle avec l'hydrogène, et du carbonyle avec le carbone.

$$2O,CO + C,C = CO,CO + CO,CO$$

En présence de l'hydrogène, la chaleur dédouble l'oxyde de carbonyle en carbonyle et oxygène. Ce dernier se combine à l'hydrogène pour former de l'eau :

$$O,CO + O,CO = CO,CO + O,O$$

$$O,O + 2H,H = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

La vapeur de phosphore le décompose aussi à la chaleur rouge, mais lorsqu'il est à l'état d'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium, ou de calcium. Les autres métaux négatifs n'ont aucune action sur ce gaz.

Plusieurs métaux positifs décomposent l'anhydride de carbonyle en tout ou en partie. A la chaleur rouge, il est décomposé par le manganèse, le fer et le zinc, et on obtient, comme avec l'hydrogène, un oxyde de ces métaux et du carbonyle. Le potassium et le sodium lui enlèvent

tout son oxygène, il se produit un oxyde de ces métaux et il reste du carbone ; l'oxyde, en présence d'une partie d'anhydride de carbonyle non décomposé, donne lieu à un oxyde double de carbonyle et du métal :

$$O,CO + O,CO = C,C + 2O,O$$

$$2O,O + 4K,K = 4O\begin{cases}K\\K\end{cases}$$

$$4O\begin{cases}K\\K\end{cases} + 4O,CO = 4O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases}$$

A la pression ordinaire, 100 volumes d'eau dissolvent 100 volumes de gaz anhydride de carbonyle ; mais la solubilité augmente proportionnellement avec la pression ; ainsi, à la pression de 10 atmosphères, 1 volume d'eau dissout 10 volumes de gaz ; en comprimant un mélange d'eau et d'anhydride de carbonyle, on peut obtenir un liquide contenant 5 à 6 fois son volume de gaz ; alors l'eau acquiert une saveur aigrelette, piquante, on l'appelle *Eau gazeuse*.

Mais, par la chaleur ou bien dans le vide, l'eau peut perdre tout l'anhydride de carbonyle qu'elle contient.

L'eau chargée d'oxyde de carbonyle attaque plusieurs métaux positifs, notamment ceux des deux premières séries, le fer et le zinc ; il se forme un sel de carbonyle.

§ 419. *Etat naturel.* — L'anhydride de carbonyle est très-répandu dans la nature. On le rencontre dans l'air atmosphérique en proportions variables ; il se produit chaque fois qu'une matière organique entre en fermentation. On le trouve aussi dans certaines sources d'eau naturelle, ces sources constituent alors les eaux gazeuses. On le rencontre dans les mines de houille surtout après une explosion de feu grisou. Comme ce gaz est très-lourd, il se tient toujours à la partie inférieure ; c'est ainsi qu'en Italie, près de Naples, il se trouve une grotte où il se dégage de l'anhydride de carbonyle, le voyageur qui y entre, n'éprouve aucun malaise, tandis qu'un animal, tel qu'un chien, y tombe asphyxié par le gaz qui se tient sur le sol en couche plus ou moins épaisse. C'est de là que lui est venu le nom de *grotte du chien*.

C. — SÉRIE CHROMIQUE.

§ 420. La série chrômique comprend six groupes d'oxydes négatifs et qui sont :

1° Le *groupe chrômique*.

2° Le *groupe vanadique*.

3° Le *groupe molybdique*.
4° Le *groupe tungstique*.
5° Le *groupe manganique*.
6° Le *groupe ferrique*.

1°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 421. Nous rangeons, dans ce groupe, deux oxydes négatifs qui sont :

L'oxyde de chrômyle	Dérivé secondaire. . . . =	O,Cr^2O^2
	Dérivé primaire. . . . =	$O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de perchrômyle.	Dérivé secondaire.	O,Cr^4O^6
	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Cr^4O^6\\H^2\end{matrix}\right.$

OXYDE DE CHROMYLE $= O_2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 422. *Synonymie*. — Acide chrômique.
Il est composé de :

Chrôme.	52,23
Oxygène.	47,77
	100,00

Ce qui correspond à la formule O,Cr_2O_2.

On ne connaît que l'oxyde hydraté qui est représenté par la formule $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$.

§ 423. *Préparation*. — Pour préparer l'oxyde de chrômyle, on verse, par petites portions, dans une dissolution chaude et concentrée d'oxyde de chrômyle, de potassium et d'hydrogène $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$, une fois et demie son volume d'oxyde de sulfuryle. On obtient de l'oxyde de sulfuryle, de potassium et d'hydrogène qui reste en dissolution, et de l'oxyde de chrômyle, qui cristallise en aiguilles rouges par le refroidissement. On enlève ces cristaux, on les laisse égoutter, puis on les place sur une

brique sèche qui absorbe l'eau. Comme ils retiennent un peu d'oxyde de sulfuryle, on les redissout dans l'eau et on traite la dissolution par un peu d'oxyde de chrômyle et de baryum qui précipite l'oxyde de sulfuryle. On filtre et on évapore la liqueur dans le vide :

$$O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\Ba^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases} + O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases}$$

§ 424. *Propriétés.* — L'oxyde de chrômyle est une substance rouge à la température ordinaire, mais qui devient noire lorsqu'on la chauffe. Il est inodore, possède une saveur désagréable, il teint la peau en jaune. La chaleur le décompose en oxyde de chrômicum, eau et oxygène :

$$2O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases} = \frac{2O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases}}{4O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + 3O,O$$

Oxyde de chrômicum, plus eau.

L'oxyde de chrômyle est très-soluble dans l'eau, et sa dissolution est jaune rougeâtre, il est très-déliquescent ; il se dissout aussi très-bien dans l'alcool étendu d'eau. Cette dissolution se décompose par la chaleur et même à la lumière. Si l'on projette quelques gouttes d'alcool concentré sur de l'oxyde de chrômyle, celui est décomposé aussitôt en oxyde de chrômicum, eau et oxygène, cette décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur suffisant pour enflammer l'alcool.

L'oxyde de chrômyle est un oxydant très-énergique. Ainsi : si l'on expose au soleil une dissolution dans l'eau de ce composé, il est décomposé en oxygène et en oxyde de chrômicum qui se combine à l'oxyde de chrômyle non décomposé, pour former de l'oxyde de chrômyle et de chrômicum $\left(O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ {}_{4/3}Cr\end{cases}\right)$ qui se dépose :

$$5O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases} + 5O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases} = \frac{6O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ {}_{4/3}Cr\end{cases}}{10O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + 3O,O$$

L'oxyde de chrômyle transforme l'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle ; on obtient alors un oxyde double de sulfuryle et de chrômicum :

$$2O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\H^2\end{cases} + 3O,SO = 3O^2\begin{cases}SO^2\\ {}_{4/3}Cr\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Ce composé renferme donc 2 atomes d'hydrogène basique, qui peu-

vent être remplacés par un radical positif ; on connaît des sels qui en dérivent.

Mais il est décomposé par l'oxyde de sulfuryle, à l'aide de la chaleur, il se dégage de l'oxygène et il se forme de l'oxyde de sulfuryle et de chrômicum. On explique ici la préparation de l'oxygène, au moyen de l'oxyde de sulfuryle et de l'oxyde de chrômyle, de potassium et d'hydrogène. Par une première double décomposition, on obtient de l'oxyde de sulfuryle, de potassium et d'hydrogène et de l'oxyde de chrômyle :

$$O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ K\\ H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\ H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\ K\\ H\end{cases} + O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ H^2\end{cases}$$

L'oxyde de chrômyle, en présence de trois autres molécules d'oxyde de sulfuryle, donne, par une seconde double décomposition, de l'oxyde de sulfuryle et de chrômicum, et de l'oxygène :

$$4\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ H^2\end{cases} + 6\,O^2\begin{cases}SO^2\\ H^2\end{cases} = \frac{6\,O^2\begin{cases}SO^2\\ 4/3\,Cr\end{cases}}{10\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}} + 5\,O,O$$

Oxyde de sulfuryle
et de chrômicum,
plus eau.

Le sulfure d'hydrogène décompose aussi l'oxyde de chrômyle, il se produit de l'oxyde de chrômicum, de l'eau et un dépôt de soufre :

$$4\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ H^2\end{cases} + 6\,S\begin{cases}H\\ H\end{cases} = 2\,O^3\begin{cases}Cr^2\\ Cr^2\end{cases} + \frac{10\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases}}{5\,S,S}$$

Oxyde
de chrômicum.

Le chlorure d'hydrogène agit aussi sur l'oxyde de chrômyle à l'aide de la chaleur, il se produit du chlorure de chrômicum et un dégagement de chlore :

$$2\,O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\ H^2\end{cases} + 12\,Cl,H = 8\,O\begin{cases}H\\ H\end{cases} + \frac{2\,Cl^3,Cr^2}{3\,Cl,Cl}$$

Chlorure de chrômicum
plus eau.

OXYDE DE CHRÔMO-SULFURYLE $= O^3\begin{cases}Cr^2O^2\\ SO^2\\ H^2\end{cases}$

§ 425. L'existence de ce composé a d'abord été signalée par Guay-Lussac ; les expériences de M. Bollez sont venues confirmer celles de Guay-Lussac.

Si l'on met, dans un vase fermé, de l'oxyde de sulfuryle concentré avec un excès d'oxyde de chrômyle cristallisé, on remarque que la masse s'épaissit, et il se forme des cristaux bruns. M. Bollez les a analysés et a retrouvé la composition qui en avait été assignée par Guay-Lussac; elle correspond à la formule $O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\ SO^2\\ H^2\end{matrix}\right.$. Ce composé dérive donc du type eau, en remplaçant l'hydrogène typique à la fois par les radicaux chrômyle et sulfuryle. Il constitue un oxyde négatif renfermant 2 atomes d'hydrogène basique, susceptibles d'être remplacés par un radical de base pour former des sels.

M. Schrœtter prétend avoir obtenu l'anhydride $O^4\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\ (SO^2)^2\end{matrix}\right.$, en faisant réagir l'anhydride de sulfuryle sur l'oxyde de chrômyle cristallisé.

L'oxyde de chrômo-sulfuryle est un oxydant très-énergique, il oxyde l'anhydride de bisulfuryle, les oxydes de ferrosum, de cuprosum et d'étain, et en partie l'oxyde de mercurosum ; il est alors réduit à l'état d'oxyde de sulfuryle et de chrômicum basique :

$$2\,O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\ SO^2\\ H^2\end{matrix}\right. + 2\,O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\ SO^2\\ H^2\end{matrix}\right. = \frac{2\,O^3\left\{\begin{matrix}(SO^2)^2\\ Cr^4\end{matrix}\right.}{4\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.} + 3\,O,O$$

Il est aussi réduit par le sulfure d'hydrogène et le chlorure d'hydrogène, son oxygène se porte sur l'hydrogène et il se dégage du chlore.

OXYDE DE PERCHRÔMYLE.

§ 426. Il est connu généralement sous le nom d'*acide hyperchrômique*.

Cet oxyde est probablement analogue à l'oxyde de permanganyle et doit avoir pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^4O^6\\ H^2\end{matrix}\right.$.

Il se forme lorsqu'on traite l'oxyde de chrômyle par l'eau oxygénée. On ne le connaît qu'en dissolution, il constitue une liqueur d'un beau bleu. Il est très-peu stable, il se décompose spontanément en oxyde de chrômyle et oxygène.

2° — GROUPE VANADIQUE.

§ 327. Ce groupe ne comprend qu'un oxyde qui correspond à l'oxyde de chrômyle et que nous appellerons *oxyde de vanadyle*, il pour formule : $O^2\left\{\begin{matrix}Vd^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right.$. L'anhydride sera donc représenté par O,Vd^2O^2.

OXYDE DE VANADYLE $= O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\H^2\end{cases}$

§ 428. *Synonymie.* — Acide vanadique.

On l'obtient en chauffant, dans un creuset de platine ouvert, de l'oxyde de vanadyle et d'ammonium $O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\2AzH^4\end{cases}$; il se forme d'abord un oxyde noir qui absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyde de vanadyle.

Cet oxyde est jaunâtre ou rouge jaunâtre, il fond à la chaleur rouge, et il cristallise par le refroidissement ; il peut supporter la chaleur blanche sans se décomposer. Il est légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en jaune clair; 1000 parties d'eau bouillante en dissolvent à peine une partie et, par évaporation, l'oxyde se dépose en anneaux rouges. Il est réduit à l'état d'oxyde positif par les composés organiques appelés acide oxalique, acide tartrique, alcool, sucre, etc. Fondu avec le borax il donne un verre coloré en vert.

L'oxyde de vanadyle fait facilement la double décomposition avec les oxydes positifs pour former des oxydes intermédiaires.

Il est réduit aussi à l'état d'oxyde de vanadiosum $O\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases}$ par le nitryle et l'anhydride de bisulfuryle.

L'oxyde de vanadyle est composé de :

Vanadium.	74,05
Oxygène	25,95
	100,00

Soit 2 atomes de vanadium pour 3 atomes d'oxygène.

3° — GROUPE MOLYBDIQUE.

OXYDE DE MOLYBDYLE. $= O_2\begin{cases}Mo_2O_2\\H_2\end{cases}$

§ 429. Le groupe molybdique comprend un seul oxyde qui correspond à l'oxyde de chrômyle, et qui est l'oxyde de molybdyle ; sa formule est :

Anhydride	O,Mo^2O^2
Oxyde hydraté	$O_2\begin{cases}Mo^2O^2\\H_2\end{cases}$

Synonymie. — Acide molybdique.

Il est formé de :

Oxygène	33.75
Molybdène.	66,25
	100,00

§ 430. *Propriétés.* — L'oxyde de molybdyle est une masse légère, blanche, mais qui devient jaune par la chaleur ; il est fusible à la chaleur rouge, il est volatil et ses vapeurs se condensent sous forme d'écailles blanches, soyeuses. Sa densité est de 3.49.

Il est peu soluble dans l'eau, à la température ordinaire il n'en dissout que 1/570 de son poids.

L'oxyde de molybdyle est décomposé par tous les corps avides d'oxygène qui le ramènent à l'état d'oxyde bleu intermédiaire ; c'est ce que feront le fer, le zinc, le sulfure d'hydrogène, l'oxyde de sulfuryle et de ferrosum, le chlorure d'étain, etc.

On prépare l'oxyde de molybdyle au moyen du sulfure naturel $\left(S^2\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.\right)$ que l'on grille au contact de l'air. Pour purifier l'oxyde de molybdyle ainsi obtenu, on le combine à l'ammoniaque, on obtient ainsi de l'oxyde de molybdyle et d'ammonium qu'il suffit de traiter par un oxyde négatif pour en retirer de l'oxyde de molybdyle pur.

4° — GROUPE TUNGSTIQUE.

OXYDE DE TUNGSTYLE. $= O^2\left\{\begin{matrix}Tg^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 431. Ce groupe ne renferme qu'un seul oxyde correspondant à l'oxyde de molybdyle et que nous appellerons *Oxyde de tungstyle ;* sa formule est représentée par :

Anhydride	O,Tg^2O^2
Oxyde hydraté. . .	$O^2\left\{\begin{matrix}Tg^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

Synonymie. — Acide tungstique.

Il est composé de :

Tungstène	79,31
Oxygène	20.69
	100,00

§ 432. *Propriétés.* — L'oxyde de tungstyle est une substance jaune paille, sans saveur ni odeur, d'une densité de 6,12. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans les alcalis. Il est très-peu stable, car la lumière, la chaleur et les substances organiques le transforment en oxyde bleu ; il est réduit par le carbone et l'hydrogène.

L'oxyde de tungstlye peut, comme l'oxyde de chrômyle faire la double décomposition avec les oxydes négatifs, pour former des oxydes négatifs qui possèdent deux radicaux différents. Ces composés se forment, lorsqu'on précipite l'oxyde de tungstyle et d'ammonium par un oxyde négatif. Ainsi, l'oxyde de tungsto-nitryle est jaune, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'oxyde de tungsto-sulfuryle, analogue à l'oxyde de chrômo-sulfuryle (§ 425) est blanc, insoluble dans l'eau acidulée d'oxyde de sulfuryle, soluble dans l'eau pure (Berzélius).

Lorsqu'on introduit une lame de zinc dans une dissolution d'un sel de tungstyle, ou bien lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de tungstyle chauffé légèrement, ce dernier se réduit partiellement, et se transforme en oxyde bleu, qui brûle au contact de l'air et se retransforme en oxyde de tungstyle sans augmentation de poids (Berzélius).

On le prépare au moyen du *Wolfram* (oxyde de tungstyle, de ferrosum et de manganosum). On le calcine au rouge avec un excès d'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium ; on traite la masse par l'eau qui laisse indissouts les oxydes de ferrosum et de manganosum, et on filtre la liqueur, qui tient en dissolution de l'oxyde de tungstyle et de potassium ; on la précipite par le chlorure d'hydrogène. Mais comme l'oxyde de tungstyle, ainsi obtenu, se lave difficilement, on a proposé d'ajouter, dans la liqueur traitée par le chlorure d'hydrogène, du zinc qui ramène l'oxyde de tungstyle à l'état d'oxyde bleu. Cet oxyde, chauffé à l'air ou avec de l'oxyde de nitryle, se transforme en oxyde de tungstyle.

5°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 433. Nous rangeons dans le groupe manganique deux oxydes négatifs qui correspondent aux deux oxydes du groupe chrômique et qui sont :

L'oxyde de manganyle	Dérivé primaire	=	$O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	=	O,Mn^2O^2
L'oxyde de permanganyle	Dérivé primaire	=	$O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	=	O,Mn^4O^6

OXYDE DE MANGANYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 434. *Synonymie.* — Acide manganique.

On n'a pu jusqu'à présent isoler ce composé, on ne le connaît qu'en combinaison avec les oxydes positifs : lorsqu'on traite un de ces sels par un oxyde négatif pour en séparer l'oxyde de manganyle, ce dernier se décompose.

L'oxyde de manganyle se forme lorsqu'on calcine un mélange de manganyle avec de la potasse. On obtient ainsi un oxyde de manganyle et de potassium qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\K^2\end{matrix}\right.$; ce composé donne à l'eau une teinte verte qui, sous l'influence d'une grande quantité d'eau, passe au violet puis au rouge ; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *caméléon minéral*. Lorsqu'on opère la calcination à l'air, ou mieux en présence d'un corps très-oxydant et capable de donner en même temps de la potasse, tel que l'oxyde de nitryle et de potassium, on obtient une plus grande quantité de ce sel. Nous avons exposé cette réaction au § 286 ; nous reviendrons sur ce genre de sel à l'article sels oxygénés.

Mitscherlich a déterminé la composition de l'oxyde de manganyle, en recherchant la quantité d'oxyde de manganicum et d'oxygène que donne l'oxyde de manganyle et de potassium, il a trouvé ainsi qu'il était formé de :

Manganèse.	53,47
Oxygène	46.53
	100,00

Ce qui correspond à 2 atomes de manganèse et 3 atomes d'oxygène, ou à la formule : O,Mn^2O^2.

OXYDE DE PERMANGANYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 435. *Synonymie.* — Acide hypermanganique.

Il est formé de :

Manganèse.	49,62
Oxygène	50,38
	100,00

Ce qui correspond à 4 atomes de manganèse et 7 d'oxygène ou à la

formule O,Mn^4O^6. L'oxyde hydraté sera donc représenté par $O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 436. On obtient l'oxyde de permanganyle en dissolution, en traitant à froid l'oxyde de permanganyle et de baryum par l'oxyde de sulfuryle étendu d'eau.

On peut préparer l'oxyde de permanganyle et de baryum par deux procédés :

1° — En calcinant de l'oxyde de nitryle et de baryum avec du manganyle.

2° — En traitant une dissolution chaude d'oxyde de permanganyle et de potassium par de l'oxyde de nitryle et d'argent, il se forme de l'oxyde de nitryle et de potassium soluble et de l'oxyde de permanganyle et d'argent peu soluble qui se précipite. On redissout ce dernier dans l'eau chaude et on y verse du chlorure de baryum qui précipite du chlorure d'argent, il reste en solution de l'oxyde de permanganyle et de baryum.

La dissolution d'oxyde de permanganyle est rouge pourpre ; elle est très-peu stable. car une chaleur de 30° à 40° décompose l'oxyde de permanganyle en manganyle et oxygène.

La lumière lui fait subir la même décomposition :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right. = \frac{2Mn^2O^2.Mn^2O^2}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 3O,O$$

Les matières organiques, l'hydrogène, le carbone, le soufre. le phosphore, et tous les corps avides d'oxygène le décomposent, en s'emparant de l'oxygène mis en liberté par la transformation de ce composé en manganyle. L'oxygène, l'azote et le chlore n'ont pas d'action sur l'oxyde de permanganyle.

Les gaz phosphure d'hydrogène et sulfure d'hydrogène et le sulfure de sulfocarbonyle décomposent sa dissolution.

Elle transforme l'iode en oxyde d'iodyle ; elle est altérée par tous les oxydes négatifs capables d'absorber de l'oxygène. Elle oxyde plusieurs métaux positifs, même l'argent. Enfin son action sur les matières organiques est telle, qu'on ne peut la filtrer sur du papier, ce dernier étant attaqué.

En présence de l'ammoniaque, l'oxyde de permanganyle se décompose et on obtient de l'oxyde de manganicum, de l'azote et de l'eau :

$$3O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right. + 8Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 3O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn^2\end{matrix}\right. \frac{4Az,Az}{15O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

L'oxyde de permanganyle sec fait la double décomposition avec l'anhydride de sulfuryle : lorsqu'on les chauffe ensemble dans une cornue il se sublime un composé cristallin qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}SO^2\\Mn^4O^6\\H^2\end{matrix}\right.$ et qui est décomposé par l'eau.

Si l'on verse de la potasse dans la dissolution de l'oxyde de permanganyle et de potassium, la liqueur, qui était rose, devient verte. Il s'est formé de l'oxyde de manganyle et de potassium, accompagné d'un dégagement d'oxygène :

$$2O^2\left\{\begin{matrix}Mn^4O^6\\K^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 4O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2O^2\\K^2\end{matrix}\right. + O,O$$

6°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 437. Ce groupe ne comprend qu'un seul oxyde négatif correspondant à l'oxyde de manganyle et qui est :

L'oxyde de ferryle $= O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$.

OXYDE DE FERRYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 438. *Synonymie.* — Acide ferrique.

L'oxyde de ferryle n'a pu être isolé jusqu'aujourd'hui, on ne le connaît qu'en combinaison avec les oxydes positifs, constituant des sels qui ont pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\M^2\end{matrix}\right.$. Chaque fois qu'on a voulu l'isoler en traitant un de ces sels par un oxyde négatif, l'oxyde de ferryle s'est décomposé en oxyde de ferricum $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right.$ et oxygène.

L'oxyde de ferryle renferme :

Fer	53,85
Oxygène	46,15
	100,00

Ce qui correspond à 2 atomes de fer et 3 atomes d'oxygène, sa formule sera donc :

Anhydride de ferryle . . . O,Fe^2O^2.

Oxyde de ferryle . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\H^2\end{matrix}\right.$

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 139. La série stannique comprend sept groupes d'oxydes bibasiques et qui sont :

1° Le *groupe stannique*.
2° Le *groupe titanique*.
3° Le *groupe plombique*.
4° Le *groupe tantalique*.
5° Le *groupe néobique*.
6° Le *groupe pélopique*.
7° Le *groupe ilménique*.

1° — GROUPE STANNIQUE.

§ 140. Le groupe stannique ne comprend qu'un seul oxyde négatif formé par la substitution du radical stannyle (Sn^2O) à l'hydrogène du type eau.

On l'appelle ordinairement *acide stannique*.

On connaît le dérivé secondaire ou anhydride de stannyle, sa formule est O,Sn^2O. Le dérivé primaire ou oxyde de stannyle sera représenté par $O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right.$. Il existe encore une autre oxyde hydraté dont la formule est représentée par $O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^{10}\end{matrix}\right.$, et qui est une modification isomérique du précédent.

Ce second oxyde a reçu des chimistes le nom d'*acide métastannique ;* pour le distinguer du premier, nous l'appellerons *oxyde de métastannyle.* Nous allons examiner ces trois composés chacun en particulier :

ANHYDRIDE DE STANNYLE = O,Sn^2O.

§ 141. Il est composé de :

Etain	78,61
Oxygène.	21,39
	100,00

Soit 2 atomes de chacun des deux éléments.

Ce composé s'obtient en calcinant fortement les oxydes de stannyle ou de métastannyle. Il constitue une masse blanche, insoluble dans l'eau, qui possède les mêmes propriétés que l'oxyde de stannyle. Il peut former des sels de stannyle, lorsqu'on le chauffe avec un excès de potasse ou de soude. Sa densité est 6,64.

OXYDE DE STANNYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 442. *Synonymie.* — Acide stannique.

On l'obtient : 1° En précipitant un sel de stannyle par du chlorure d'hydrogène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\K^2\end{matrix}\right. + 2Cl,H = O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. + 2Cl,K$$

Oxyde de stannyle et de potassium. Chlorure d'hydrogène. Chlorure de potassium.

2° En traitant le chlorure de chlorostannyle par l'eau :

$$Cl^2,Sn^2Cl^2 + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. + 4Cl,H$$

Chlorure de chlorostannyle.

Propriétés. — L'oxyde de stannyle se présente sous la forme d'un précipité blanc, gélatineux, qui, désséché dans le vide, a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on le soumet à l'action d'une légère chaleur, il se transforme en oxyde de métastannyle :

$$5O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. + 5O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. = 2O^{12}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^{10}\end{matrix}\right.$$

A la chaleur rouge, il perd son eau et se transforme en anhydride :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. = 2O,Sn^2O + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de stannyle encore humide se dissout dans l'oxyde de nitryle. La dissolution dépose peu à peu de l'oxyde de stannyle gélatineux, et elle se coagule lorsqu'on la chauffe à 50°. Si l'on traite l'oxyde, ainsi précipité par la chaleur, d'abord par l'ammoniaque, puis par l'oxyde de nitryle, il se dissout.

L'oxyde de stannyle se dissout dans l'oxyde de sulfuryle même étendu, et il n'en est pas précipité par la chaleur.

L'oxyde de stannyle joue donc, vis-à-vis de ces oxydes négatifs, le rôle de base pour former des sels que nous examinerons plus tard.

L'oxyde de stannyle se dissout dans le chlorure d'hydrogène même étendu, à l'état de chlorure de chlorostannyle.

$$O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\H^2\end{matrix}\right. + 4Cl,H = 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + Cl^2,Sn^2Cl^2$$

L'oxyde de stannyle se dissout dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, en formant des sels oxygénés qui ont pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\ M^2\end{matrix}\right.$.

L'oxyde de stannyle n'est pas décomposé par la chaleur seule, mais il est réduit par le carbone et l'hydrogène à la température rouge.

$$\text{OXYDE DE MÉTASTANNYLE} = O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\ H^{10}\end{matrix}\right.$$

§ 443. *Synonymie.* — Acide métastannique.

Préparation. On l'obtient en attaquant l'étain par de l'oxyde de nitryle, d'une densité de 1,42, à l'aide de la chaleur.

L'oxyde de nitryle, en présence de l'étain, se dédouble en binitryle et oxygène :

$$\frac{20\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right. + 20\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right.}{40\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.} = 20\,AzO,AzO + \frac{30\,O,O}{60\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.}$$

L'eau et l'oxygène se portent sur l'étain qu'ils transforment en oxyde de métastannyle.

$$30\,Sn,Sn + \frac{30\,O,O}{60\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.} = 6\left(O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\ H^{10}\end{matrix}\right. + 5\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.\right)$$

§ 444. *Propriétés.* — L'oxyde de métastannyle se présente sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, pesante, insoluble dans l'eau. Préparé comme nous venons de le dire il renferme 5 molécules d'eau et est représenté par :

$$O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\ H^{10}\end{matrix}\right. + 5\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

Il perd cette eau de cristallisation à une température de 100°. Si on le calcine à la chaleur rouge, il perd son eau de combinaison et se transforme en anhydride de stannyle :

$$O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\ H^{10}\end{matrix}\right. + O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\ H^{10}\end{matrix}\right. = 10\,O,Sn^2O + 10\,O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de métastannyle est insoluble dans l'oxyde de nitryle, ainsi que dans l'oxyde de sulfuryle étendu. Il se dissout dans l'oxyde de sulfuryle concentré à l'état de sel de sulfuryle, dans lequel l'oxyde de métastannyle joue le rôle de base. L'oxyde de métastannyle se dissout aussi dans le chlorure d'hydrogène à l'état de chlorure de chlorostannyle :

$$O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^{10}\end{matrix}\right. \quad + \quad 20\,Cl,H \quad = \quad 5\,Cl^2,Sn^2Cl^2 \quad + \quad 15\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'eau et l'alcool ne le précipitent pas de ces dissolutions.

L'oxyde de métastannyle est soluble dans la potasse et la soude à l'état de sel de métastannyle ; les oxydes négatifs le précipitent de ces solutions.

L'oxyde de métastannyle, préparé par l'action de l'oxyde de nitryle sur l'étain, est insoluble dans l'ammoniaque ; mais si on le dissout dans la potasse et qu'on le précipite par un oxyde négatif, il devient gélatineux et soluble dans l'ammoniaque. Dans cet état, il contient plus d'eau que lorsqu'il est cristallin ; par la plus légère dessication, ou même par l'ébullition, il se déshydrate et redevient insoluble dans l'ammoniaque.

L'oxyde de métastannyle fait la double décomposition avec les bases, pour former des sels qui ont pour formule $O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\H^8\\M^2\end{matrix}\right.$. Ainsi, les 10 atomes d'hydrogène basique ne peuvent être remplacés qu'en partie par un radical de base. Si l'on chauffe ces sels avec un excès de base, on parvient à substituer un radical positif à tout l'hydrogène basique de l'oxyde de métastannyle, mais le nouveau sel obtenu est un sel de stannyle :

$$O^{10}\left\{\begin{matrix}Sn^{10}O^5\\M^{10}\end{matrix}\right. \quad = \quad 5\,O^2\left\{\begin{matrix}Sn^2O\\M^2\end{matrix}\right.$$

Sel de stannyle.

L'oxyde de métastannyle est donc une modification allotropique de l'oxyde de stannyle, ils contiennent tous deux les mêmes éléments et la même quantité de chacun d'eux ; mais ils diffèrent sous le rapport de leurs propriétés, et ils donnent chacun des sels particuliers. Ils peuvent, comme nous venons de le voir, se transformer l'un dans l'autre, sans rien perdre de leurs éléments.

§ 445. *Etat naturel.* — L'oxyde de métastannyle se rencontre dans la nature, il constitue le minérai d'étain appelé *Cassitéride*. Ce minérai possède un éclat vitreux presque métallique, une couleur noire brunâtre, il se dissout difficilement dans les oxydes négatifs et cette dissolution est précipitée en rouge pourpre par l'oxyde de bore.

3°. — GROUPE TITANIQUE.

§ 446. Le groupe titanique renferme un seul oxyde négatif correspondant à l'oxyde de stannyle et qui est l'oxyde de titanyle. On l'appelle ordinairement acide titanique.

OXYDE DE TITANYLE $= O^2\begin{cases} Ti^2O \\ H^2 \end{cases}$

§ 447. L'oxyde de titanyle dérive du type eau par la substitution du radical titanyle (Ti^2O) au radical hydrogène. Il a pour formule :

Oxyde de titanyle	Dérivé primaire	=	$O^2\begin{cases} Ti^2O \\ H^2 \end{cases}$
	Dérivé secondaire	=	O,Ti^2O

Il renferme :

Titane.	61,14
Oxygène.	38,86
	100,00

L'oxyde de titanylo est isomorphe avec l'oxyde de stannyle, on les rencontre dans la nature sous la même forme cristalline.

L'anhydride de titanyle est blanc, il devient jaune lorsqu'on le chauffe, mais il redevient blanc par le refroidissement ; il est infusible, fixe, la chaleur ne le décompose pas, il est insoluble dans l'eau. Sa densité est de 3,791.

L'oxyde de titanyle est réduit par le carbone à la chaleur rouge.

L'hydrogène et le sulfure d'hydrogène sont sans action sur l'oxyde de titanyle.

Lorsqu'on décompose un oxyde intermédiaire à radical négatif titanyle par un oxyde négatif, on obtient l'oxyde de titanyle hydraté $O^2\begin{cases} Ti^2O \\ H^2 \end{cases}$ sous forme de précipité blanc gélatineux, il est soluble dans les oxydes négatifs, mais il ne l'est plus lorsqu'il a été calciné ; cependant l'oxyde de sulfuryle bouillant et concentré le dissout facilement même lorsqu'il a été chauffé au rouge.

§ 448. *Etat naturel.* — On rencontre l'oxyde de titanyle dans la nature constituant un minérai appelé *rutile.* Pour en extraire l'oxyde de titanyle, M. Berthier indique le procédé suivant :

On pulvérise le rutile, et on le fait fondre, dans un creuset d'argent ou dans un creuset brasqué, avec 2 parties de potasse et 2 parties d'oxyde de carbonyle et de potassium ; on peut aussi le chauffer avec son poids de chlorure de baryum, ce qui est préférable, parce qu'on n'introduit pas, dans la liqueur, d'alcali dont on se débarasse difficilement. Le rutile devient ainsi attaquable par les oxydes négatifs. On reprend la masse par l'eau qui enlève l'excès de chlorure de baryum, et on traite le résidu

par l'oxyde de sulfuryle qui dissout l'oxyde de titanyle. On fait passer, dans la liqueur, un courant de sulfure d'hydrogèno qui précipite l'étain que l'on sépare par filtration. On ajoute, à la liqueur filtrée, de l'ammoniaque qui précipite l'oxyde de titanyle en même temps qu'un peu de sulfure de fer. On laisse reposer le liquide, on décante, puis on traite le résidu par une dissolution d'anhydride de bisulfuryle qui dissout le sulfure de fer à l'état d'oxy-sulfure de sulfuryle et de fer, et laisse l'oxyde de titanyle parfaitement blanc.

3°. — GROUPE PLOMBIQUE.

§ 449. Nous rangeons dans ce groupe le composé appelé peroxyde de plomb, acide plombique, et vulgairement oxyde puce, et que nous nommerons *oxyde de plombyle ;* sa formule est :

Oxyde de plombyle { Dérivé primaire . . . . . $O^2\begin{cases}Pb^2O\\H^2\end{cases}$; Dérivé secondaire . . . . . O,Pb^2O }

ANHYDRYDE DE PLOMBYLE = O,Pb^2O

§ 450. On a considéré pendant longtemps l'anhydride de plombyle comme un oxyde indifférent qui ne faisait la double décomposition ni avec les oxydes négatifs, ni avec les oxydes positifs. Mais M. Fremy a démontré que ce composé pouvait faire la double décomposition avec les oxydes positifs puissants pour former des oxydes intermédiaires cristallisables, et qu'on devait par conséquent le considérer comme un oxyde négatif dont on ne connaît que l'anhydride ; les sels formés par cet oxyde seraient rapportés à l'oxyde inconnu $O^2\begin{cases}Pb^2O\\H^2\end{cases}$.

On peut en déterminer la composition en le soumettant à l'action de la chaleur; il perd ainsi la moitié de son oxygène pour se transformer en oxyde de plomb dont la composition est connue. La perte de poids, après l'opération, indique quelle est cette quantité d'oxygène.

L'anhydride de plombyle se présente sous la forme d'une substance pulvérulente d'un brun noirâtre, insoluble dans l'eau. Il se décompose en dessous de la chaleur rouge, il abandonne de l'oxygène pour se transformer, d'abord en minium, puis en oxyde de plomb.

$$O,Pb^2O + O,Pb^2O = O,O + 2O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$$

Oxyde de plomb.

L'anhydride de plombyle est un oxydant très-énergique, il abandonne facilement de l'oxygène à tous les corps qui en sont avides pour se transformer lui-même en oxyde de plomb. C'est ainsi qu'il oxyde le soufre, le phosphore, il suffit de le broyer avec du soufre pour l'enflammer. Il transforme aussi l'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle :

$$2\,O,Pb^2O \;+\; 2\,O,SO \;=\; 2O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases}$$

Oxyde de sulfuryle et de plomb.

Il fait la double décomposition avec l'ammoniaque en donnant de l'eau et de l'oxyde de nitryle et d'ammonium :

$$2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \;+\; 4\,O,Pb^2O \;=\; O\begin{cases}AzO^2\\AzH^4\end{cases} \;+\; \frac{4\,O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Ammoniaque. — Oxyde de nitryle et d'ammonium. — Oxyde de plomb plus eau.

L'anhydride de plombyle brûle un grand nombre de matières organiques par l'oxygène qu'il abandonne.

On prépare l'anhydride de plombyle en traitant, dans une capsule de porcelaine ou un matras en verre, du minium finement pulvérisé par de l'oxyde de nitryle étendu de 2 à 3 fois son poids d'eau ; on fait bouillir et on agite sans cesse le mélange.

Le minium est un composé formé par la double décomposition de l'oxyde de plombyle et de l'oxyde de plomb en proportions variables. L'oxyde de nitryle s'empare de l'oxyde de plomb, et l'anhydride de plombyle se précipite. On le recueille sur un filtre, on le lave et on le dessèche à une chaleur qui ne doit pas excéder 100°.

L'anhydride de plombyle est composé de :

Plomb	86,62
Oxygène	13,38
	100,00

Soit 2 atomes de plomb et 2 atomes d'oxygène.

4° — GROUPE TANTALIQUE.

§ 451. Nous rangeons dans ce groupe le composé que l'on nomme ordinairement *acide tantalique* et que nous appellerons *oxyde de tantalyle* ; il a pour formule :

Oxyde de tantalyle	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Ta^2O\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	O,Ta^2O

Il correspond aux oxydes négatifs qui précèdent ; il est formé de :

Tantale.	88,49
Oxygène	11,51
	100,00

L'anhydride de tantalyle est blanc, insoluble dans l'eau, il est fixe et infusible, sa densité est de 6,78. Il se dissout dans le chlorure d'hydrogène et le fluorure d'hydrogène, pour former du chlorure et du fluorure de tantale. Il se dissout aussi dans la potasse en formant un oxyde de tantalyle et de potassium soluble.

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une dissolution d'anhydride de tantalyle dans le chlorure d'hydrogène, après un temps prolongé, l'oxyde de tantalyle se précipite en flocons blancs, qui sont de l'oxyde hydraté $O^2\left\{\begin{matrix}Ta^2O\\H^2\end{matrix}\right.$.

On rencontre l'anhydride de tantalyle dans la nature à côté de l'oxyde de stannyle constituant des minéraux très-rares appelés *tantalite* et *yttrotantalite*.

III. — DES OXYDES NÉGATIFS TRIBASIQUES.

§ 452. Les oxydes négatifs tribasiques dérivent de trois molécules d'eau en remplaçant le radical hydrogène par un autre radical négatif. Suivant que la substitution porte sur une partie de l'hydrogène ou sur tout l'hydrogène, on obtient les dérivés primaires ou les dérivés secondaires. Les dérivés primaires renferment 3 atomes d'hydrogène basiquo capables d'être remplacés par leur équivalent de radical de base.

On ne connaît que trois séries d'oxydes négatifs tribasiques et qui sont :

A. — La *série phosphorique*.
B. — La *série borique*.
C. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE PHOSPHORIQUE

§ 453. La série phosphorique renforme quatre groupes d'oxydes negatifs :

1°. Le *groupe phosphorique*.
2°. Le *groupe arsénique*.
3°. Le *groupe antimonique*.
4°. Le *groupe bismuthique*.

1°. — GROUPE PHOSPHORIQUE.

§ 454. Nous rangeons, dans le groupe phosphorique, trois oxydes négatifs qui sont :

L'oxyde de phosphoryle	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire. . . .	$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$
L'oxyde de phosphoricum	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire. . . .	$O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$
L'oxyde de phosphorosum	. . . .	$O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$

1° OXYDE DE PHOSPHORYLE.

§ 455. *Synonymie.* — Acide phosphorique.

L'oxyde de phosphoryle dérive de trois molécules d'eau, en remplaçant l'hydrogène typique par le radical phosphoryle (PhO); suivant que la substitution porte sur tout l'hydrogène ou sur une partie de l'hydrogène seulement, on obtient :

Le dérivé secondaire ou anhydride de phosphoryle $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$

Le dérivé primaire ou oxyde de phosphoryle ordinaire $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$

Nous allons examiner chacun de ces composés.

ANHYDRIDE DE PHOSPHORYLE $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$

§ 456. Pour déterminer la composition de l'anhydride de phosphoryle, on dissout un certain poids P de phosphore dans de l'oxyde de nitryle en excès, on évapore à sec et on calcine l'oxyde de phosphoryle formé avec un certain poids P' d'oxyde de plomb aussi en excès. On obtient

ainsi un poids P'' qui comprend l'oxyde de phosphoryle et de plomb ainsi que l'excès d'oxyde de plomb.

L'oxygène, absorbé par le poids P de phosphore pour se transformer en anhydride de phosphoryle, sera représenté par P'' — P' — P. On a trouvé ainsi que l'anhydride de phosphoryle renferme :

Phosphore . . .	44,44
Oxygène . . .	55,56
	100,00

§ 457. *Préparation.* — On prépare l'anhydride de phosphoryle par la combustion du phosphore dans l'air ; nous avons vu au § 149 que le produit de cette combustion est de l'anhydride de phosphoryle qui se dégage en fumée blanche.

Pour le recueillir, on fait brûler un morceau de phosphore sur une assiette parfaitement désséchée (fig. 73), et on le recouvre d'une cloche en verre également bien sèche. Le phosphore continue à brûler tant qu'il existe sous la cloche une quantité suffisante d'oxygène. L'anhydride de phosphoryle formé se dépose en flocons blancs tant sur l'assiette que sur les parois de la cloche. On l'enlève rapidement avec une spatule en platine et on le conserve dans un flacon bien sec bouché à l'émeri. Lorsqu'on veut préparer de grandes quantités d'anhydride de phosphoryle, on ne peut pas employer ce procédé, on doit alors se servir de l'appareil de M. Delalande (fig. 74). Il consiste en un ballon B à trois tubulures. La tubulure *a* communique avec une série de tubes contenant du chlorure de calcium pour déssécher l'air. La tubulure *b* porte un large tube en verre T à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule dans laquelle on place du phosphore. La tubulure T communique avec un aspirateur A au moyen duquel on établit un courant d'air.

On enflamme le phosphore avec une tige en fer rougie, l'air qui circule dans l'appareil active la combustion du phosphore, et le ballon se remplit de flocons d'anhydride de phosphoryle. On jette de temps en temps des petits morceaux de phosphore par le tube ; on ferme l'ouverture de ce tube avec un bouchon, aussitôt que le phosphore est introduit, pour éviter l'accès de l'air humide dans l'appareil.

§ 458. *Propriétés.* — L'anhydride de phosphoryle se présente sous la forme d'une poudre blanche floconneuse, légère, très compressible. Il n'entre en fusion qu'à une température élevée, il se volatilise sans décomposition à la chaleur blanche.

On n'a guère étudié l'action des métaux négatifs sur ce composé. Il est réduit par le carbone à l'aide de la chaleur, et on obtient de l'oxyde

de carbonyle ou du carbonyle et du phosphore ; nous avons vu cette réaction dans la préparation du phosphore § 140.

L'anhydride de phosphoryle attaque le potassium, le sodium, le fer et le manganèse, et on obtient un mélange de phosphure et d'oxyde de phosphoryle et du radical métallique.

En présence de l'eau, il agit très-vivement sur les métaux positifs des trois premières séries, et le zinc, et il se dégage de l'hydrogène.

L'anhydride de phosphoryle possède une grande affinité pour l'eau ; lorsqu'on le projette dans ce liquide, il fait entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on y plonge ; ce bruit est dû à l'évaporation de l'eau par suite de la chaleur dégagée par la combinaison.

Il absorbe promptement l'humidité de l'air, il est très déliquescent, c'est ce qui le fait employer pour déssécher les gaz et déshydrater les matières organiques. Son affinité pour l'eau est telle qu'il déshydrate l'oxyde de sulfuryle et le transformo en anhydride de sulfuryle lorsqu'on le chauffe avec lui.

L'anhydride de phosphoryle peut faire la double décomposition avec 1, 2 et 3 molécules d'eau, pour donner trois oxydes négatifs tout à fait distincts, ayant des propriétés et des basicités différentes. Ainsi :

$$1^{\circ}\quad O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}PhO\\H\end{matrix}\right.$$

$$2^{\circ}\quad O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\H^4\end{matrix}\right.$$

$$3^{\circ}\quad O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$$

Le premier est monobasique, il est appelé par les chimistes *acide métaphosphorique*, nous le nommerons oxyde de *métaphosphoryle*.

Le second, qui est tétrabasique. a reçu le nom d'*acide pyrophosphorique* nous l'appellerons *oxyde de biphosphoryle*.

Enfin les chimistes appellent le troisième *acide phosphorique ordinaire* ; il est tribasique nous le désignerons par *oxyde de phosphoryle*.

Une fois que l'anhydride de phosphoryle est combiné à l'eau, on ne peut plus l'en séparer complètement même aux températures les plus élevées.

Si l'on soumet à l'action de la chaleur l'oxyde de phosphoryle ordinaire, il perd d'abord 1 molécule d'eau pour se transformer en oxyde de biphosphoryle qui peut cristalliser par refroidissement.

$$2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. - O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\H^4\end{matrix}\right.$$

Si l'on continue à chauffer, ce dernier perd encore 1 molécule d'eau pour devenir oxyde de métaphosphoryle qui, par refroidissement, se prend en une masse solide, transparente, incristallisable :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\H^4\end{matrix}\right. - O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}PhO\\H\end{matrix}\right.$$

Mais quelque soit la température, jamais il ne pourra perdre la dernière molécule d'eau pour se transformer en anhydride de phosphoryle.

OXYDE DE PHOSPHORYLE $= O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$

§ 459. C'est un liquide incolore, inodore, d'une saveur acide, d'une consistance sirupeuse ; il absorbe vivement l'humidité de l'air. Il est volatil à une température très-élevée ; à la chaleur rouge, il entre en fusion et peut cristalliser par refroidissement. A 150°, il perd successivement 1 puis 2 molécules d'eau pour se transformer en oxyde de biphosphoryle, puis en oxyde de métaphosphoryle. Il attaque le verre et la porcelaine, c'est pourquoi on doit en opérer la calcination dans un creuset de platine ; mais il faut éviter le contact du charbon, car, en présence du charbon, il attaque aussi le platine en formant un phosphure de platine fusible.

Comme la chaleur le transforme en oxyde de métaphosphoryle, il se comporte comme ce dernier avec les autres corps ; car la première action de la chaleur consiste à lui faire subir cette transformation, et le corps, mis en présence, agit sur l'oxyde de métaphosphoryle formé.

Pour préparer l'oxyde de phosphoryle (fig. 75), on chauffe dans une cornue en verre 1 partie de phosphore et 13 parties d'oxyde de nitryle étendu d'eau de manière à lui donner une densité de 1,20. Si l'oxyde était plus concentré, le dégagement de vapeurs rutilantes devient tellement abondant, que celles-ci ne peuvent pas s'échapper par le col de la cornue et il se produit une explosion. Si l'oxyde est étendu, l'action se fait lentement, et les vapeurs vont se condenser dans un récipient que l'on a soin de refroidir.

Lorsque tout le phosphore est dissout, on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, alors on verse le contenu de la cornue dans un creuset de platine où l'on achève la concentration. Dans cette réaction, le phosphore s'oxyde aux dépens de l'oxyde de nitryle ; ce dernier, en présence du phosphore, se dédouble en nitryle ou binitryle, oxygène et eau (§ 344) qui se portent sur le phosphore ; ces deux réactions sont représentées comme suit :

$$6O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\right. = \frac{4AzO^2,AzO^2}{2AzO,AzO} + \frac{5O,O}{6O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.}$$

$$\frac{5O,O}{6O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.} + 2Ph,Ph = 4O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ H^3\end{matrix}\right.$$

OXYDE DE BIPHOSPHORYLE $= O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ H^4\end{matrix}\right.$

§ 460. Il se présente sous la forme d'une masse vitreuse qui, au delà de 215°, perd 1 molécule d'eau pour se transformer en oxyde métaphosphoryle. Il donne un précipité blanc avec l'oxyde de nitryle et d'argent.

On l'obtient en soumettant, à l'action de la chaleur, l'oxyde de phosphoryle et do sodium monobasique dont la composition est $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Na^2\\ H\end{matrix}\right.$, il se transforme en oxyde de biphosphoryle et de sodium :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Na^2\\ H\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\ Na^2\\ H\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ Na^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.$$

On traite ce dernier par de l'oxyde d'acétyle et de plomb, il se produit de l'oxyde de biphosphoryle et de plomb et de l'oxyde d'acétyle et de sodium :

$$4O\left\{\begin{matrix}C^4H^3O\\ Pb\end{matrix}\right. + O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ Na^4\end{matrix}\right. = O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ Pb^4\end{matrix}\right. + 4O\left\{\begin{matrix}C^4H^3O\\ Na\end{matrix}\right.$$

Oxyde d'acétyle
et de plomb.

On traite par l'eau qui dissout ce dernier, et on filtre pour séparer l'oxyde de biphosphoryle et de plomb insoluble, que l'on traite ensuite par le sulfure d'hydrogène, il so produit du sulfure de plomb insoluble et de l'oxyde de biphosphoryle :

$$O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ Pb^4\end{matrix}\right. + 2S\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. = 2S\left\{\begin{matrix}Pb\\ Pb\end{matrix}\right. + O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\ PhO\\ H^4\end{matrix}\right.$$

On traite par l'eau pour séparer le sulfure de plomb, on filtre et on concentre la liqueur.

OXYDE DE MÉTAPHOSPHORYLE $= O^2\left\{\begin{matrix}PhO\\ H\end{matrix}\right.$

§ 461. C'est une masse vitreuse, incristallisable, incolore, fusible au

rouge, d'une saveur forte ; l'oxyde de métaphosphoryle est soluble dans l'eau, à la longue il se transforme en oxyde de phosphoryle par l'absorption de l'humidité.

Il est indécomposable par la chaleur. Lorsqu'on le chauffe fortement avec du charbon, il se volatilise avant sa décomposition; mais si l'on fait passer sa vapeur sur du charbon chauffé au rouge, il se décompose, et on obtient du phosphore et du carbonyle. Nous avons expliqué cette réaction au § 148 :

$$4O^2\left\{\begin{matrix}PhO\\H\end{matrix}\right. + 5C,C = \frac{2CO,CO}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + \frac{3CO,CO}{2Ph,Ph}$$

L'hydrogène lui fait subir la même décomposition à une température élevée.

Le potassium et le sodium le décomposent à l'aide de la chaleur, pour former un sel de phosphoryle et un phosphure :

$$4O^2\left\{\begin{matrix}PhO\\H\end{matrix}\right. + 4K,K = 3O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^2\\H\end{matrix}\right. + Ph\left\{\begin{matrix}K\\K\\H\end{matrix}\right.$$

Mais le sel de phosphoryle est dédoublé, par la chaleur, en sel de métaphosphoryle et eau, comme nous l'avons dit au § 460.

L'oxyde de métaphosphoryle, étant très-stable, élimine tous les autres oxydes négatifs de leurs combinaisons avec les bases.

On l'obtient en calcinant fortement l'oxyde de phosphoryle ordinaire dans un creuset de platine.

On peut encore le préparer au moyen de l'oxyde de phosphoryle et de sodium bibasique dont la composition est $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na\\H^2\end{matrix}\right.$, sur lequel on opère de la même manière que l'on a opéré sur l'oxyde de phosphoryle et de sodium $O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Na^2\\H\end{matrix}\right.$, pour obtenir l'oxyde de biphosphoryle.

ANHYDRIDE DE PHOSPHORICUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$

§ 462. Il est connu sous le nom d'*acide phosphoreux.*

Préparation. — Nous avons vu au § 149 que l'anhydride de phosphoricum se forme lorsque le phosphore se comsume lentement à l'air libre. On le prépare en soumettant le phosphore à une combustion incomplète. On prend un tube A B (fig. 76) effilé à son extrémité de

manière à ne laisser qu'une petite ouverture C ; l'autre extrémité communique avec un aspirateur P. On place en *b* un morceau de phosphore que l'on chauffe légèrement, puis on ouvre le robinet de l'aspirateur de manière à ce que l'eau en tombe goutte à goutte. Le phosphore n'est ainsi soumis qu'à une combustion incomplète, vu la petite quantité d'air qui circule dans le tube. L'anhydride de phosphoricum va se déposer dans la partie froide du tube.

On prépare l'oxyde de phosphoricum hydraté (dérivé primaire) en faisant réagir le chlorure de phosphoricum sur l'eau, il se produit une forte réaction avec formation de chlorure d'hydrogène et d'oxyde de phosphoricum qui restent en solution :

$$Cl^3,Ph \ + \ 5O\begin{cases}H\\H\end{cases} = \ 3Cl,H \ + \ O^3\begin{cases}Ph\\H^3\end{cases}$$

On évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse pour en chasser le chlorure d'hydrogène ; puis on la concentre sous le récipient de la machine pneumatique, il se produit des cristaux d'oxyde de phosphoricum. On ne doit pas pousser l'évaporation trop loin, parce que l'oxyde de phosphoricum se décompose, comme nous le dirons plus loin, en oxyde de phosphoryle et phosphure d'hydrogène.

La composition du chlorure de phosphoricum étant connue, on pourra en déduire celle de l'oxyde de phosphoricum. On décompose un poids connu de ce corps par l'eau dans un flacon bien bouché. On ajoute à la liqueur de l'oxyde de nitryle et d'argent, qui précipite du chlorure d'argent que l'on pèse ; de son poids on calcule celui du chlore. En remplaçant le chlore par une quantité équivalente d'oxygène, c'est-à-dire 2 atomes d'oxygène pour 1 atome de chlore, on aura la composition de l'oxyde de phosphoricum.

Celui-ci est formé de :

Phosphore	56,36
Oxygène.	43,64
	100,00

soit 2 atomes de phosphore pour 3 d'oxygène.

On obtient encore l'oxyde de phosphoricum hydraté en faisant réagir le chlore sur le phosphore en présence de l'eau. On fait arriver un courant de chlore, lavé au préalable par son passage dans un flacon laveur (fig 77), au fond d'une éprouvette remplie d'eau chauffée à 50° et contenant un morceau de phosphore.

Le chlore se combine au phosphore pour donner du chlorure de phosphoricum :

$$3Cl,Cl + Ph,Ph = 2Cl^3,Ph.$$

Ce dernier se décompose aussitôt, en présence de l'eau, en chlorure d'hydrogène et oxyde de phosphoricum, comme nous venons de le voir.

Mais l'oxyde de phosphoricum ainsi préparé n'est pas pur, car un excès de chlore le transforme, en présence de l'eau, en oxyde de phosphoryle.

§ 463. *Propriétés.* — L'anhydride de phosphoricum $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right.$ (dérivé secondaire) se présente sous la forme d'une poudre blanche floconneuse, d'une saveur piquante, il ressemble à l'oxyde de phosphoryle, il s'en distingue en ce qu'il est plus volatil. Il se transforme très-facilement en anhydride de phosphoryle, il suffit de le toucher avec un corps chaud en présence de l'air pour l'enflammer ; le résultat de cette combustion est de l'anhydride de phosphoryle :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + 2O,O = 2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\end{matrix}\right.$$

Tous les corps oxydants, tels que les oxydes négatifs des séries nitrique et chlorique agissent de la même manière.

L'anhydride de phosphoricum possède une grande affinité pour l'eau avec laquelle il fait la double décomposition pour donner l'oxyde de phosphoricum (dérivé primaire) $O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$. Celui-ci se présente sous la forme de cristaux incolores, possédant une saveur acide. On ne peut en éliminer l'eau par la chaleur, car celle-ci le décompose en oxyde de phosphoryle et phosphure d'hydrogène :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right. + 2O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right. = 3O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. + Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Phosphure d'hydrogène.

Il absorbe peu à peu l'oxygène de l'air pour se transformer en oxyde de phosphoryle.

L'affinité de l'oxyde de phosphoricum pour l'oxygène est telle, qu'il réduit certains oxydes positifs ; ainsi, à l'aide de la chaleur, il réduit l'oxyde de mercure en donnant lieu à du mercure et à de l'oxyde de phosphoryle.

Il réduit aussi les sels d'or et d'argent. Le fer et le zinc s'y dissolvent, il se produit un sel de phosphoryle et un dégagement de phosphure d'hydrogène et d'hydrogène. Pour expliquer cette réaction, nous supposons, qu'en présence du fer et du zinc, l'oxyde de phosphoricum se

transforme en oxyde de phosphoryle et phosphure d'hydrogène, comme nous venons de le voir. L'oxyde de phosphoryle dissout alors ces deux métaux, en donnant un sel de phoshoryle et un dégagement d'hydrogène. Dans une première double décomposition, il se produit un sel de phosphoryle et un hydrure :

$$O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. + 2Zn,Zn = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Zn^2\\H\end{matrix}\right. + 2H,Zn$$

Mais l'hydrure, en présence d'une autre molécule d'oxyde de phosphoryle, donne lieu à un sel de phosphoryle et à de l'hydrogène :

$$2H,Zn + O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\Zn^2\\H\end{matrix}\right. + 2H,H$$

OXYDE DE PHOSPHOROSUM $= O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$

§ 464. *Synonymie.* Acide hypophosphoreux.

La composition de l'oxyde de phosphorosum a été déduite de celle des sels de phosphorosum, il est formé de :

Phosphore	79.49
Oxygène	20.51
	100,00

Soit 2 atomes de phosphore pour 1 atome d'oxygène.

L'anhydride de cet oxyde devrait donc être représenté par la formule O,Ph^2.

On ne connaît pas l'anhydride, il est toujours combiné à une certaine quantité d'eau qu'on ne peut lui enlever sans le décomposer ; nous représentons l'oxyde de phosphorosum par la formule $O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$.

§ 465. *Préparation.* — Pour préparer l'oxyde de phosphorosum, on fait bouillir du phosphore avec une dissolution d'oxyde de baryum. Il se produit de l'oxyde de phosphorosum et de baryum, accompagné d'un dégagement de phosphure d'hydrogène :

$$4Ph,Ph + \frac{6O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right.}{6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = 6O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\Ba\\H^2\end{matrix}\right. + 2Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de baryum plus eau. — Oxyde de phosphorosum et de baryum.

On verse goutte à goutte, dans la liqueur, de l'oxyde de sulfuryle qui précipite de l'oxyde de sulfuryle et de baryum, et il reste en solution do l'oxyde de phosphorosum :

$$6O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\Ba\\H^2\end{matrix}\right. + 3O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = 3O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ba^2\end{matrix}\right. + 6O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right.$$

On filtre pour séparer l'oxyde de sulfuryle et de baryum et on concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. On ne peut pas pousser la concentration plus loin sans décomposer l'oxyde de phosphorosum, comme nous le dirons tantôt.

§ 466. *Propriétés.* — L'oxyde de phosphorosum est un liquide blanc, visqueux. Il possède une grande affinité pour l'oxygène, et une grande tendance à se transformer en oxyde de phosphoryle, c'est au point qu'il réduit un grand nombre d'oxydes positifs, tels que les oxydes de cuivre, de mercure, l'oxyde de plombyle, etc.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'oxyde de sulfuryle, il lui enlève de l'oxygène et il le transforme en anhydride de bisulfuryle avec dépôt de soufre, c'est ce qui le distingue de l'oxyde de phosphoricum qui, dans cette circonstance, ne produit pas de précipité de soufre.

La chaleur le décompose aussi et il se forme de l'oxyde de phosphoryle et un dégagement de phosphure d'hydrogène :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right. + Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Phosphure d'hydrogène.

Si l'on fait bouillir de l'oxyde de phosphorosum avec de l'oxyde de sulfuryle et de cuivre, il se produit une double décomposition ; du cuivre se précipite et il se dégage de l'hydrogène ; si la température n'est pas très élevée, l'hydrogène et le cuivre restent combinés à l'état d'hydrure de cuprosum H,Cu^2.

L'oxyde de phosphorosum fait la double décomposition avec les bases pour former des sels qui ont pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\M\\H^2\end{matrix}\right.$. Donc, des 3 atomes d'hydrogène basique que renferme l'oxyde de phosphorosum, un seul est capable d'être remplacé par un radical de base. Les sels de phosphorosum renferment donc toujours une molécule d'eau de constitution qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer.

2° — GROUPE ARSÉNIQUE.

§ 467. Le groupe arsénique comprend deux oxydes négatifs corres-

pondants à l'oxyde de phosphoryle et à l'oxyde de phosphoricum, ce sont :

L'oxyde d'arsényle	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}\right.$
L'oxyde d'arsénicum	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}As\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right.$

Ces deux oxydes ne se forment pas dans les mêmes circonstances que les oxydes correspondants du groupe phosphorique. Ainsi, tandis que le phosphore, par sa combustion rapide, donne de l'oxyde de phosphoryle, l'arsenic dans les mêmes circonstances donne de l'oxyde d'arsénicum. L'oxyde d'arsényle ne se forme que lorsqu'on met un corps très-oxydant, tel que l'oxyde de nitryle. en présence de l'oxyde d'arsénicum. Tous les oxydes du groupe phosphorique ont une grande tendance à absorber de l'oxygène pour se transformer en oxyde de phosphoryle qui est l'oxyde le plus stable de ce groupe. Dans le groupe arsénique c'est l'oxyde d'arsénicum qui est, au contraire, le composé le plus stable.

$$\text{ANHYDRIDE D'ARSÉNYLE} = O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}\right.$$

§ 168. *Synonymie*. — Acide arsénique.

Pour déterminer la composition de l'oxyde d'arsényle, on cherche le poids d'anhydride d'arsényle que donne 1 gramme d'anhydride d'arsénicum. On chauffe 1 gramme d'anhydride d'arsénicum avec de l'oxyde de nitryle concentré; on évapore presqu'à sec, puis on y ajoute 10 grammes d'oxyde de plomb ; on dessèche le résidu et on le calcine. Ce résidu renferme les 10 grammes d'oxyde de plomb augmentés du poids *p* d'anhydride d'arsényle fourni par 1 gramme d'anhydride d'arsénicum. 1 gramme de ce dernier a absorbé (*p* — 1) grammes d'oxygène pour se transformer en anhydride d'arsényle.

On trouve ainsi que l'anhydride d'arsényle est formé de :

Arsénic.	65,22
Oxygène	34,78
	100,00

ou bien 2 atomes d'arsenic et 5 atomes d'oxygène, la formule de l'anhydride sera $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix}\right.$ et celle de l'oxyde $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.$

§ 469. *Préparation.*—Pour le préparer, on dissout 8 parties d'anhydride d'arsénicum dans 2 parties de chlorure d'hydrogène, puis on y ajoute 24 parties d'oxyde de nitryle. On évapore le tout dans une cornue en verre jusqu'à consistance sirupeuse, puis on calcine la matière à une température modérée dans un creuset de platine. On obtient ainsi l'anhydride d'arsényle ; il se dégage des vapeurs nitreuses. En présence de l'anhydride d'arsénicum, l'oxyde de nitryle se décompose en eau, oxygène et vapeurs nitreuses (§ 344).

L'eau et l'oxygène transforment l'anhydride d'arsénicum en oxyde d'arsényle :

$$\frac{O,O}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + O^3\left\{\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.$$

Le chlorure d'hydrogène ne sert que comme dissolvant de l'anhydride d'arsénicum.

Si, au lieu d'évaporer à sec la liqueur, on la concentre jusqu'à consistance sirupeuse et si on l'abandonne à elle-même à une température de 15°, il se forme des cristaux d'oxyde hydraté $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.$ qui, à 100°, abandonnent leur eau de cristallisation. Si l'on chauffe ce dernier à 180°, il se transforme en un nouvel oxyde qui paraît être analogue à l'oxyde de biphosphoryle, et qui aurait pour formule $O^5\left\{\begin{matrix}AsO\\AsO\\H^4\end{matrix}\right.$. Enfin, si l'on maintient, à une température de 205° à 206°, une dissolution de cet oxyde, elle laisse déposer des cristaux qui correspondent à l'oxyde de métaphosphoryle et à la formule $O^2\left\{\begin{matrix}AsO\\H\end{matrix}\right.$.

§ 470. *Propriétés.* — L'anhydride d'arsényle (dérivé secondaire) se présente sous la forme d'une substance incolore, inodore, qui possède une saveur brûlante avec un arrière-goût métallique. Il est très-soluble dans l'eau, déliquescent ; par l'évaporation lente, cette dissolution laisse déposer des cristaux d'oxyde d'arsényle (dérivé primaire) $O^3\left\{\begin{matrix}AsO\\H^3\end{matrix}\right.$. Si on chauffe au rouge sombre cet oxyde hydraté il abandonne son eau et se transforme en anhydride sous forme d'une masse vitreuse ; mais si la température est plus élevée, il se décompose en oxygène et anhydride d'arsénicum. L'anhydride d'arsényle calciné est moins soluble dans l'eau que l'oxyde hydraté.

En présence des corps oxydants, l'anhydride d'arsényle se dédouble facilement en oxyde d'arsénicum, et oxygène qui se combine au corps réagissant :

$$O^3\begin{cases}AsO\\AsO\end{cases} + O^3\begin{cases}AsO\\AsO\end{cases} = 2O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 2O,O$$

C'est ainsi, qu'il est réduit par le carbone et l'hydrogène à une température peu élevée, qu'il oxyde l'anhydride de bisulfuryle, en donnant de l'oxyde de sulfuryle et de l'anhydride d'arsénicum.

Si l'on fait passer un courant de sulfure d hydrogène dans une dissolution d'oxyde d'arsényle, la liqueur ne se trouble pas dans les premiers moments ; mais à la longue l'oxyde d'arsényle se transforme en oxyde d'arsénicum, et alors il se produit un précipité jaune de sulfure d'arsénicum $S^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$. On peut hâter la précipitation en y ajoutant de l'oxyde de bisulfuryle qui transforme immédiatement l'oxyde d'arsényle en oxyde d'arsénicum.

L'oxyde de nitryle et d'argent produit, dans cette dissolution, un précipité rouge brique d'oxyde d'arsényle et d'argent.

Elle dissout le zinc, en donnant un dégagement d'arséniure d'hydrogène et un précipité d'arsénic.

Il se produit d'abord, par deux doubles décompositions, de l'oxyde d'arsényle et de zinc $O^3\begin{cases}AsO\\Zn^2\\H\end{cases}$ et un dégagement d hydrogène :

$$2O^3\begin{cases}AsO\\H^3\end{cases} + 4Zn,Zn = 2O^3\begin{cases}AsO\\Zn^2\\H\end{cases} \quad \underset{\text{Hydrure de zinc.}}{4H,Zn}$$

$$4H,Zn + 2O^3\begin{cases}AsO\\H^3\end{cases} = 2O^3\begin{cases}AsO\\Zn^2\\H\end{cases} + 4H,H$$

Mais l'hydrogène réagit sur une autre partie de l'oxyde d'arsényle, pour former de l'eau et de l'arséniure d'hydrogène :

$$4H,H + O^3\begin{cases}AsO\\H^3\end{cases} = 4O\begin{cases}H\\H\end{cases} + As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Par voie sèche, l'action est très-énergique, il y a détonation et la plus grande partie de l'oxyde d'arsényle est réduit en arsénic et oxygène qui oxyde le zinc.

L'oxyde d'arsényle est un poison plus violent encore que l'anhydride d'arsénicum.

OXYDE D'ARSÉNICUM.

ANHYDRIDE D'ARSÉNICUM $= O^3 \begin{cases} As \\ As \end{cases}$

§ 471. *Synonymie.* — *Acide arsénieux ;* vulgairement on le nomme *arsénic, mort aux rats.*

Composition. — On détermine la composition de l'anhydride d'arsénicum en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène et en recherchant la quantité de gaz absorbé.

On peut aussi la déterminer en décomposant un certain poids d'anhydride d'arsénicum, à la chaleur rouge, par l'hydrogène ou le carbone, et en pesant l'arsenic réduit. L'anhydride d'arsénicum contient :

Arsenic. :	75,75
Oxygène	24,25
	100,00

ou bien 2 atomes d'arsénic et 3 atomes d'oxygène, sa formule est donc : $O^3 \begin{cases} As \\ As \end{cases}$.

§ 472. *Propriétés physiques.* — L'anhydride d'arsénicum se présente sous deux états allotropiques bien distincts. Lorsqu'il est fraîchement préparé, il se présente sous la forme d'une masse vitreuse, transparente, incolore ; mais au bout de quelque temps, il devient blanc, opaque, semblable à de la porcelaine. Cette transformation se fait successivement de la surface vers le centre, de manière que si l'on brise un morceau d'anhydride d'arsénicum opaque, le centre peut encore présenter l'aspect vitreux.

Sous ces deux états il présente des propriétés tout-à-fait différentes, ainsi la densité de l'anhydride d'arsénicum vitreux est 3,7383 et son calorique spécifique 0,1250 ; la densité de l'anhydride d'arsénicum opaque est 3,699 et son calorique spécifique 0,1349.

Comme l'arsenic, l'anhydride d'arsénicum se volatilise sans se fondre parce que son point de fusion et son point d'ébullition sont très-rapprochés ; cependant on peut le liquéfier en augmentant la différence qui existe entre le point de fusion et le point d'ébullition ; il suffit pour cela de de le chauffer dans un tube fermé aux deux bouts, la vapeur, ne pouvant s'échapper, exerce une pression qui fait monter le point d'ébullition ; il se fond alors et se convertit en un verre transparent d'une densité de 3,699, qui ne s'altère pas à l'air sec mais qui redevient blanc et opaque à l'air humide.

Si l'on chauffe lentement l'anhydride d'arsénicum dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il se volatilise et va se déposer dans la partie

froide du tube en petits cristaux octaëdriques, c'est la forme cristalline de la variété opaque ; la variété vitreuse cristallise en prisme à base rhombe. La densité de la vapeur de l'anhydride d'arsénicum est de 13,85. L'anhydride d'arsénicum est peu soluble dans l'eau chaude. L'anhydride vitreux est trois fois plus soluble à 12° que l'anhydride opaque, un litre d'eau à 100° en dissout 110 grammes. Le dissolvant de l'anhydride d'arsénicum est le chlorure d'hydrogène, si celui-ci est concentré et bouillant il se produit du chlorure d'arsénicum qui se volatilise :

$$6\,Cl,H \;+\; O^5\begin{cases}As\\As\end{cases} \;=\; 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} \;+\; 2\,Cl^3,As$$

L'ammoniaque dissout aussi l'anhydride d'arsénicum, à l'état de sel d'arsénicum et il se précipite de cette dissolution en cristaux octaëdriques.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps dans de l'eau de l'anhydride d'arsénicum opaque, il devient vitreux ; mais, par le refroidissement, il redevient opaque. La pulvérisation transforme aussi la variété vitreuse en variété opaque.

Si l'on dissout à saturation l'anhydride d'arsénicum dans du chlorure d'hydrogène bouillant, il cristallise, par refroidissment, en octaëdre qui est la forme de l'anhydride opaque. D'après M. Rose, chaque cristal, en se déposant, donne lieu à une émission de lumière.

De ce qui précède, on peut conclure qu'il est probable que l'arsenic possède, comme le phosphore, deux états allotropiques.

Propriétés organo-leptiques. — L'anhydride d'arsénicum n'a presque pas de saveur, si on le laisse un peu sur la langue, on lui trouve une saveur douce, sucrée, avec un arrière goût. Il n'a pas d'odeur ; si on le projette sur une brique chauffée au rouge, il se volatilise en une fumée blanche, inodore ; mais si on le projette sur un charbon incandescent, il répand une odeur d'ail qui est dûe à l'arsenic provenant de la décomposition de l'anhydride d'arsénicum par le charbon.

Lorsque l'anhydride d'arsénicum est introduit dans l'estomac, il y produit des taches grangreneuses, et donne la mort après de vives souffrances. On l'emploie pour produire les empoisonnements de préférence à toute autre substance parcequ'il n'a pas de saveur. L'empoisonnement par l'anhydride d'arsénicum est presque toujours mortel quand il a eu le temps de se répandre dans la circulation. Lorsqu'il est pris récemment, on peut le combattre ; on fait d'abord vomir le malade, puis on lui fait prendre soit de l'oxyde de ferricum hydraté, soit de l'oxyde de magnésium hydraté, mis en suspension dans l'eau ; ces substances forment avec l'anhydride d'arsénicum des sels insolubles. 0,0072 grammes d'anhydride d'arsénicum suffisent pour donner la mort.

§ 173. *Propriétés chimiques.* — L'anhydride d'arsénicum est décomposé par tous les corps avides d'oxygène, tels que le soufre, l'hydrogène, le carbone, le carbonyle, etc., il se produit alors soit de l'arsenic, soit une combinaison de l'arsenic avec le métal réagissant. Exemples :

Avec le carbone, nous admettons qu'il se produit de l'arséniure de carbonyle $As^2, (CO)^3$ qui se dédouble aussitôt en carbonyle et arsenic (§ 153) :

$$2O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 2C,C = \frac{3\,CO,CO}{2\,As,As}$$

Avec l'hydrogène, il se produit 2 doubles décompositions successives. Dans une première double décomposition, il se forme de l'eau et de l'arséniure d'hydrogène :

$$O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 6\,H,H = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

Mais l'arséniure d'hydrogène opère aussitôt une seconde double décomposition avec une molécule d'anhydride d'arsénicum, pour donner de l'eau et de l'arsénic :

$$2\,As\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} + O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,As,As$$

Avec le soufre, il se produira de l'anhydride de bisulfuryle et du sulfure d'arsénicum :

$$4\,O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 9\,S,S = 6\,O,SO + 4\,S^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$$

Sulfure d'arsénicum.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'anbydride d'arsénicum et de charbon dans un tube fermé à un bout, il se forme de l'arsenic qui va se déposer en un anneau miroitant dans la partie froide du tube. Si l'on casse le bout fermé du tube de manière à ce qu'il puisse s'y établir un courant d'air, et si l'on chauffe l'anneau miroitant, l'arsenic se retransforme en anhydride d'arsénicum qui se sublime et se dépose en petits cristaux octaëdriques. L'arsenic miroitant, étant chauffé avec de l'oxyde de nitryle, se transforme en oxyde d'arsényle.

L'anhydride d'arsénicum étant dissout dans le chlorure d'hydrogène, si l'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans cette dissolution, il s'y produit un précipité jaune de sulfure d'arsénicum qui disparaît en y versant de l'ammoniaque qui le transforme en sulfure intermédiaire soluble d'arsénicum et d'ammonium ;

$$O^3\begin{cases}As\\As\end{cases} + 3S\begin{cases}H\\H\end{cases} = 3O\begin{cases}H\\H\end{cases} + S^3\begin{cases}As\\As\end{cases}$$

Sulfure d'hydrogène. — Sulfure d'arsénicum.

Si l'on introduit de l'anhydride d'arsénicum dans un flacon à deux tubulures (fig. 78) dans lequel on a placé de l'eau, du zinc et de l'oxyde de sulfuryle ; si l'on fait passer le gaz hydrogène, qui se dégage, à travers un tube contenant du chloruro de calcium pour le déssécher, si l'on enflamme ce gaz, et si l'on place vis-à-vis de la flamme une capsule en porcelaine *c*, il se dépose sur celle-ci des taches noires, miroitantes d'arsenic. Cet arsenic provient de la décomposition de l'arséniuro d'hydrogène qui se forme dans cette circonstauce. L'appareil que nous venons d'examiner est l'appareil de *Marsch*.

Les sels de cupricum produisent, dans les solutions noutres des sels d'arsénicum, un précipité verdâtre d'oxyde d'arsénicum et de cupricum. La chaux produit, dans les mêmes solutions, un précipité blanc.

Les oxydes négatifs très-oxydants, comme l'oxyde de nitryle, l'oxyde de chloryle, etc., transforment l'anhydride d'arsénicum en anhydride d'arsényle.

§ 474. *Préparation.* — On retire l'anhydride d'arsénicum des sulfures doubles naturels d'arsénicum et de cobalt ou de nickel que nous examinerons par la suite. On les place sur la sole d'un four à réverbère traversée par un courant d'air chaud qui a passé sur la grille. Il se produit de l'anhydride de bisulfuryle qui se dégage par la cheminée, et de l'anhydride d'arsénicum qui se volatilise et que l'on condense dans des conduits disposés entre le four et la cheminée. On le purifie en le distillant dans des tubes en tôle.

Usages. — On emploie l'anhydride d'arsénicum en peinture surtout à l'état d'oxyde d'arsénicum et de cupricum qui donne uno belle couleur verte. On s'en sert encoro dans les verreries pour purifier le verre de l'oxyde de ferricum qui le colore en vert.

3°. — GROUPE ANTIMONIQUE.

§ 475. Ce groupe comprend deux oxydes négatifs correspondants à l'oxyde d'arsényle et à l'oxyde d'arsénicum, ce sont :

Oxyde d'antimonyle	Dérivé primaire	$O^3\begin{cases}SbO\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O^3\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$

Oxyde d'antimonicum { Dérivé primaire . . . . . $O^3\begin{cases}Sb\\H^3\end{cases}$; Dérivé secondaire . . . . $O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$ }

OXYDE D'ANTIMONYLE.

ANHYDRIDE D'ANTIMONYLE $= O^5\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$

§ 476. On l'appelle ordinairement : *acide antimonique, oxyde d'antimoine.*

On en détermine la composition en attaquant un poids connu d'antimoine par l'oxyde de nitryle, évaporant et calcinant à une température peu élevée le produit que l'on pèse ensuite. L'augmentation de poids indique la quantité d'oxygène absorbée. On a trouvé qu'il était composé de :

Antimoine	76,34
Oxygène	23,66
	100,00

ou 2 atomes d'antimoine et 5 atomes d'oxygène, sa formule est donc : $O^3\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$.

§ 477. *Préparation.* — On peut préparer l'oxyde d'antimonyle par trois procédés :

1° En attaquant l'antimoine par l'oxyde de nitryle où par de l'eau régale renfermant un excès d'oxyde de nitryle. En présence de l'antimoine, l'oxyde de nitryle se dédouble en oxygène, eau et vapeurs nitreuses :

$$4\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} + 4\,O\begin{cases}AzO^2\\H\end{cases} = \frac{5\,O.O}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + \frac{4\,O\begin{cases}AzO\\H\end{cases}}{2\,AzO,AzO}$$

L'oxygène et l'eau se portent sur l'antimoine pour le transformer en oxyde d'antimonyle :

$$\frac{5\,O.O}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + 2\,Sb,Sb = 4\,O^2\begin{cases}SbO\\H\end{cases}$$

2° En décomposant l'oxyde d'antimonyle et de potassium par un oxyde négatif, lequel se substitue à l'oxyde d'antimonyle et précipite ce der-

nier. Obtenu par ces deux procédés, l'oxyde d'antimonyle est monobasique, il a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SbO\\H\end{matrix}\right.$. En présence des bases, il peut échanger son hydrogène basique contre le radical positif, pour former des oxydes intermédiaires qui ont pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}SbO\\M\end{matrix}\right.$.

3° On l'obtient encore en traitant le chlorure de chlorantimonyle par l'eau :

$$2\,Cl^3,SbCl^2 \quad + \quad 7\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad = \quad 10\,Cl,H \quad + \quad O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\H^4\end{matrix}\right.$$

Ainsi préparé, il est tétrabasique et sa formule est $O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\H^4\end{matrix}\right.$; les 4 atomes d'hydrogène basique peuvent être remplacés par 4 atomes de radical de bases, pour former des sels neutres qui ont pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^4\end{matrix}\right.$.
En présence de l'eau, ces sels se décomposent en oxydes positifs et en sels acides renfermant 2 atomes d'hydrogène basique :

$$O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^4\end{matrix}\right. \quad + \quad O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \quad = \quad O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. \quad + \quad O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\M^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Oxyde positif. Sel acide.

Ces deux oxydes correspondent aux oxydes de métaphosphoryle et de biphosphoryle. Le premier est appelé ordinairement *acide antimonique* et le second *acide méta antimonique*. Nous les nommerons comme les oxydes correspondants du groupe phosphorique, savoir : le premier $O^2\left\{\begin{matrix}SbO\\H\end{matrix}\right.$ *oxyde de méta-antimonyle,* et le second $O^5\left\{\begin{matrix}SbO\\SbO\\H^4\end{matrix}\right.$ *oxyde de biantimonyle ;* ils ne diffèrent l'un de l'autre que par une certaine quantité d'eau.

On ne connaît pas *l'oxyde d'antimonyle* correspondant à l'oxyde de phosphoryle ordinaire, c'est-à-dire celui qui aurait pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\H^3\end{matrix}\right.$ et qui donnerait des sels neutres dont la composition serait $O^3\left\{\begin{matrix}SbO\\M^3\end{matrix}\right.$.
Nous reviendrons plus tard sur ces genres de sels.

§ 478. ***Propriétés.*** — L'anhydride d'antimonyle (dérivé secondaire), se présente sous la forme d'une poudre d'un blanc jaunâtre, insoluble

dans l'eau, l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène, il se dissout dans la potasse bouillante; à la chaleur rouge il se décompose et se transforme en oxyde d'antimonyle et d'antimonicum :

$$O^3\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases} + O^3\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases} = 2O^3\begin{cases}SbO\\Sb\end{cases} + O,O$$

Oxyde d'antimonyle et d'antimonicum.

En présence de l'eau, il donne un oxyde hydraté qui a pour formule $O^7\begin{cases}SbO\\SbO\\H^2\end{cases}$; c'est une poudre blanche, légèrement soluble dans l'eau, mais la présence de l'oxyde de nitryle ou du chlorure d'hydrogène la rend complètement insoluble, elle se dissout dans les alcalis. A une température peu élevée, il abondonne son eau pour se transformer en anhydride.

ANHYDRIDE D'ANTIMONICUM = $O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$

§ 479. *Synonymie.* — Acide antimonieux.

L'anhydride d'antimonicum contient:

Antimoine.	84,32
Oxygène	15,68
	100,00

soit 2 atomes d'antimoine et 3 atomes d'oxygène, sa formule est donc : $O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$.

Préparation.— On peut obtenir l'oxyde d'antimonicum par plusieurs procédés :

1° On chauffe au rouge de l'antimoine dans un creuset percé latéralement d'un trou, que l'on recouvre d'un autre creuset (fig. 79) percé également d'un trou à sa partie inférieure, de manière à établir un courant d'air à l'intérieur. Il se dépose, sur les parois du creuset supérieur, des petits cristaux prismatiques que l'on a appelés *fleurs argentines d'antimoine*. Ainsi préparé, l'anhydride d'antimonicum renferme toujours de l'oxyde d'antimonyle et d'antimonicum.

2° On décompose la vapeur d'eau par de l'antimoine chauffé au rouge (§ 303).

3° On traite l'antimoine par de l'oxyde de nitryle marquant 32° Beaumé.

4° On grille à l'air le sulfure d'antimonicum ;

$$2S^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + 9O,O = 6O,SO + 2O^3\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases}$$

Sulfure
d'antimonicum.

5° On décompose le chlorure d'antimonicum par de l'oxyde de potassium ou de sodium. Le précipité obtenu a pour formule $O^3\begin{cases}Sb\\H\end{cases}$:

$$Cl^3,Sb + 3O\begin{cases}K\\H\end{cases} = 3Cl,K + \frac{O^3\begin{cases}Sb\\H\end{cases}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Chlorure d'antimonicum. Oxyde de potassium. Chlorure de potassium.

On lave et on déssèche le précipité qui se transforme, par la dessication, en anhydride :

$$O^3\begin{cases}Sb\\H\end{cases} + O^3\begin{cases}Sb\\H\end{cases} = O^5\begin{cases}Sb\\Sb\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

§ 480. *Propriétés.* — L'anhydride d'antimonicum est isomorphe avec l'anhydride d'arsénicum. Il se présente sous deux états allotropiques, il cristallise en octaèdre ou en prisme.

L'anhydride d'antimonicum est une poudre blanche, perlée, il se fond à la chaleur rouge, il est volatil et ses vapeurs se condensent en longues aiguilles satinées, sa densité est de 1,56.

Il est indécomposable par la chaleur seule ; mais, comme l'anhydride d'arsénicum, il est réduit par les corps avides d'oxygène, tels que : l'hydrogène, le carbone, le soufre, le phosphore. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en oxyde d'antimonyle et d'antimonicum $O^3\begin{cases}SbO\\Sb\end{cases}$. Il est soluble dans une petite quantité d'eau bouillante.

L'oxyde d'antimonicum fait la double décomposition avec les oxydes très électro-positifs pour former des oxydes intermédiaires. Mais il peut aussi jouer le rôle d'oxyde positif vis-à-vis des oxydes négatifs très-concentrés, pour donner des oxydes intermédiaires qui sont décomposés par l'eau en oxyde d'antimonicum hydraté insoluble dans l'eau. Lorsque l'oxyde d'antimonicum joue le rôle d'oxyde positif, il se comporte comme une base monatomique et alors nous le représentons par la formule $O\begin{cases}SbO\\SbO\end{cases}$. C'est ce qui arrive avec l'émétique des officines, qui est formé par la substitution du radical antimonyle au radical hydrogène de la crème de tartre :

Crême de tartre . . $O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\ H\\ K\end{matrix}\right.$

Emétique . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^4\\ SbO\\ K\end{matrix}\right.$

Le radical antimonyle est donc, dans ce cas, l'équivalent de H.

Les sels formés par l'oxyde d'antimonicum sont décomposés par l'eau en sel acide qui reste dissout et en sel basique qui se précipite. Si on fait fondre, dans un creuset, un mélange à poids égaux d'oxyde d'antimonicum et d'oxyde de potassium, on obtient de l'oxyde d'antimonyle et de potassium neutre. Si on le pulvérise, si on le traite par l'eau et si y on ajoute un acide, celui-ci dissout l'oxyde de potassium et précipite de l'oxyde d'antimonicum. Si on fait bouillir l'oxyde d'antimonicum hydraté, ainsi nouvellement précipité, avec une dissolution concentrée d'oxyde de potassium, l'oxyde d'antimonicum se dissout et, par refroidissement, il se précipite de nouveau en cristaux octaëdriques d'autant plus volumineux que le refroidissement aura été plus lent ; si le refroidissement est brusque, il se précipite en poudre.

Nous venons de voir que si on précipite le chlorure d'antimonicum (Cl^3,Sb) par de l'oxyde de potassium ou de sodium, le précipité est de l'oxyde d'antimonicum hydraté qui a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Sb\\ H\end{matrix}\right.$. Cet oxyde cristallise en prisme et il est soluble dans les alcalis. Mais si on a précipité la liqueur par l'ammoniaque, il refuse de s'y dissoudre (Fremy).

On peut donc conclure de ces faits que, l'oxyde d'antimonicum cristallise en octaëdre lorsqu'il est combiné aux oxydes positifs, et en prisme lorsqu'il est combiné aux oxydes négatifs. Il est probable aussi qu'il existe plusieurs variétés d'oxyde d'antimonicum hydraté jouissant de propriétés différentes.

Si l'on fond du cyanure de potassium avec de l'oxyde d'antimonicum, il se produit de l'oxyde de cyanogène et de potassium et l'antimoine est réduit (Liebig).

4° — GROUPE BISMUTHIQUE.

§ 481. Le groupe bismuthique renferme deux oxydes négatifs correspondants à ceux des groupes précédents :

L'oxyde de bismuthyle
- Dérivé primaire . . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\ H^2\end{matrix}\right.$
- Dérivé secondaire. . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\ BiO\end{matrix}\right.$

L'oxyde de bismuthicum	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right.$

ANHYDRIDE DE BISMUTHYLE $= O^5\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right.$

§ 482. *Synonymie.* — Acide bismuthique.
Il est composé de :

Bismuth	84,18
Oxygène.	15,82
	100,00

soit 2 atomes de bismuth pour 5 d'oxygène.

Propriétés. — On obtient l'oxyde de bismuthyle, en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse tenant en suspension de l'anhydride de bismuthicum en poudre très-fine. Le chlore réagit sur la potasse, pour former du chlorure de potassium (Cl,K) et de l'oxyde de chloryle et de potassium $\left(O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right.\right)$ qui, en présence de l'anhydride de bismuthicum, se dédouble en chlorure de potassium et oxygène :

$$6\,Cl,Cl + 6\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 10\,Cl,K + \frac{Cl,K}{3\,O,O}$$

L'eau et l'oxygène à l'état naissant transforment l'anhydride de bismuthicum en oxyde de bismuthyle :

$$3\,O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right. + \frac{3\,O,O}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} = 6\,O^2\left\{\begin{matrix}BiO\\H\end{matrix}\right.$$

Mais il est toujours mélangé avec de l'anhydride de bismuthicum ; on l'en sépare en le traitant par l'oxyde de nitryle qui dissout l'anhydride de bismuthicum et est sans action sur l'oxyde de bismuthyle.

L'oxyde de bismuthyle, ainsi préparé, est une poudre d'un rouge clair, c'est l'oxyde hydraté correspondant à l'oxyde de métaphosphoryle, il a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}BiO\\H\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on le chauffe à 130°, il perd son eau et se transforme en anhydride :

$$O^2\left\{\begin{matrix}BiO\\H\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}BiO\\H\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

A une température un peu plus élevée, il perd de l'oxygène pour se transformer en un oxyde intermédiaire :

$$O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\BiO\end{matrix}\right. + O,O$$

Oxyde
de bismuthicum
et de bismuthyle.

L'anhydride de bismuthyle se décompose en présence des corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène ; cette décomposition est accompagnée d'un phénomène lumineux.

Les oxydes négatifs concentrés le décomposent à froid, en formant des sels où l'oxyde de bismuthicum joue le rôle de base, et il se dégage de l'oxygène. Ainsi, avec l'oxyde de sulfuryle concentré, on obtiendra de l'oxyde de sulfuryle et de bismuthyle :

$$O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\(BiO)^2\end{matrix}\right. + \frac{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{O,O}$$

Si l'oxyde négatif est étendu, il faut l'aide de la chaleur.

Le chlorure d'hydrogène le décompose, il se produit du chlorure de bismuthicum et un dégagement du chlore :

$$O^3\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\end{matrix}\right. + 10Cl,H = 5O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{2Cl^3,Bi}{2Cl,Cl}$$

D'après M. Arppe, l'oxyde de bismuthyle fait la double décomposition avec l'oxyde de potassium pour former un sel acide dont la formule serait $O^4\left\{\begin{matrix}BiO\\BiO\\K\\H\end{matrix}\right.$.

ANHYDRIDE DE BISMUTHICUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Bi\\Bi\end{matrix}\right.$

§ 483. *Synonymie.* — Oxyde de bismuth.

Il est composé de :

Bismuth	89,87
Oxygène	10,13
	100,00

soit 2 atomes de bismuth pour 3 d'oxygène.

Propriétés. — On prépare l'anhydride de bismuthicum en chauffant le métal au contact de l'air. Il vaut mieux le préparer en soumettant à l'action de la chaleur l'oxyde de nitryle et de bismuthyle :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\BiO\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\BiO\end{cases} = 2O^3\begin{cases}Bi\\Bi\end{cases} + \frac{2AzO^2,AzO^2}{O,O}$$

Il se présente sous la forme d'une poudre jaune clair, il se fond à la chaleur rouge en un verre brun foncé qui, en se solidifiant, devient jaune. La densité de l'anhydride de bismuthicum est 8,45, après sa fusion elle est devenue 8,21.

Lorsqu'on décompose l'oxyde de nitryle et de bismuthyle par la potasse ou l'ammoniaque, il se précipite un oxyde hydraté blanc qui a pour formule $O^2\begin{cases}Bi\\H\end{cases}$.

$$O\begin{cases}AzO^2\\BiO\end{cases} + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}Bi\\H\end{cases} + O\begin{cases}AzO^2\\K\end{cases}$$

Potasse. Oxyde de nitryle et de potassium.

Si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse, il se déshydrate et se transforme en une poudre jaune qui est l'anhydride:

$$2O^2\begin{cases}Bi\\H\end{cases} + 3O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{O^3\begin{cases}Bi\\Bi\end{cases}}{3O\begin{cases}K\\H\end{cases}}$$

De même que l'oxyde d'antimonicum, l'oxyde de bismuthicum peut jouer le rôle de base vis-à-vis des oxydes négatifs puissants pour former des sels. Alors nous le représentons comme de l'oxyde de bismuthyle dans lequel le radical bismuthyle est monatomique, et sa formule devient $O\begin{cases}BiO\\BiO\end{cases}$. C'est ce radical qui se substitue à l'hydrogène basique des oxydes négatifs. Tels sont :

L'oxyde de nitryle et de bismuthyle $O\begin{cases}AzO^2\\BiO\end{cases}$

L'oxyde de sulfuryle et de bismuthyle $O^2\begin{cases}SO^2\\(BiO)^2\end{cases}$

B. — SÉRIE BORIQUE.

§ 484. La série borique ne comprend que deux groupes d'oxydes négatifs tribasiques :

1° Le *groupe borique*.

2° Le *groupe silicique*.

1° — GROUPE BORIQUE.

§ 485. Le groupe borique renferme un seul oxyde négatif, c'est :

L'oxyde de bore $\left\{\begin{matrix}\text{Dérivé primaire . . . . . } O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\H^3\end{matrix}\right.\\ \text{Dérivé secondaire . . . . } O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\Bo\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

On l'appelle ordinairement *acide borique*.

OXYDE DE BORE.

§ 486. La composition de l'anhydride de bore a été déterminée en brûlant du bore dans l'oxygène; il est formé de

Bore.	31,22
Oxygène	68,78
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes de bore pour 3 atomes d'oxygène ou à la formule $O^3\left\{\begin{matrix}Bo\\Bo\end{matrix}\right.$.

Propriétés physiques. — 1° *Anhydride de bore.* — L'anhydride de bore se présente sous la forme d'une masse vitreuse, incolore, d'une densité de 1,83 ; il a une saveur faible, il est inodore. L'anhydride de bore se fond à la chaleur rouge sombre, et peut être coulé en un verre transparent qui s'étire en fils très déliés. Les plaques d'anhydride de bore fondues, se fendillent en se refroidissant et chaque fissure, en se formant, produit un phénomène lumineux dans l'obscurité. Cet anhydride est transparent au moment de sa fusion, mais au bout d'un certain temps il devient opaque.

L'oxyde de bore cristallisé est soluble dans l'eau, 100 parties d'eau en dissolvent 2 parties à 10° et 8 parties à 100°. Il est aussi soluble dans l'alcool et cette dissolution brûle avec une flamme verte; c'est là un caractère pour reconnaître l'anhydride de bore.

L'anhydride de bore est fixo ; cependant si on distille, dans une cornue en verre, de l'eau tenant en suspension de l'anhydride de bore, la vapeur d'eau entraine avec elle une certaine quantité de cet anhydride qui se condense, dans la cornue ou dans le récipient, en paillettes incolores.

L'orsqu'on chauffe au rouge sombre de l'oxyde de bore cristalisé, une partie de ce composé est entrainé, quoique cependant l'anhydride de bore ne se volatilise qu'à une température très-élevée.

2°. — *Oxyde de bore hydraté.* — L'anhydride de bore peut faire la double décomposition avec l'eau pour former deux oxydes hydratés différents savoir :

$$O^3\begin{cases}Bo\\H^3\end{cases} \text{ et } O^2\begin{cases}Bo\\H\end{cases}$$

Le premier se présente sous la forme d'écailles cristallines, transparentes, sans saveur, d'une densité de 1,43. A 100° il perd une molécule d'eau pour donner le second oxyde hydraté qui est une masse transparente, vitreuse :

$$O^3\begin{cases}Bo\\H^3\end{cases} + O^3\begin{cases}Bo\\H^3\end{cases} = 2O^2\begin{cases}Bo\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

A la chaleur rouge ce dernier perd encore une molécule d'eau pour donner l'anhydride :

$$O^2\begin{cases}Bo\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}Bo\\H\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O^3\begin{cases}Bo\\Bo\end{cases}$$

Propriétés chimiques. — L'affinité du bore pour l'oxygène est telle que l'anhydride de bore n'est décomposé par aucun métal négatif. Ainsi l'hydrogène et le carbone même n'ont aucune action sur lui. Cependant si on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'anhydride de bore et de charbon à une haute température, il se produit une double décomposition avec formation de chlorure de bore (Cl^3,Bo) et d'oxyde de carbonyle ou de carbonyle. Nous verrons plus tard que plusieurs oxydes ne sont pas décomposés par le chlore et le carbone pris isolément, tandis qu'ils sont attaqués avec énergie par l'action simultanée de ces deux corps.

Les métaux très électro-positifs, comme le potassium et le sodium, décomposent l'anhydride de bore. Nous avons vu cette réaction dans la préparation du bore § 160.

L'oxyde de bore est un oxyde négatif très-faible, qui est éliminé de ses dissolutions salines par les autres oxydes négatifs. Cependant le contraire a lieu si on opère par voie sèche, alors l'oxyde de bore se substitue aux autres oxydes négatifs, même les plus énergiques, dans les oxydes intermédiaires ; cela tient à sa grande fixité.

§ 187. *Préparation.* — On prépare l'oxyde de bore en dissolvant 1 partie de borax (oxyde de bore et de sodium acide $O^4\begin{Bmatrix}Bo^2\\Na\\H\end{Bmatrix}$) dans 2 1/2 parties d'eau bouillante. On y verse du chlorure d'hydrogène ou de l'oxyde de sulfuryle en excès.

Par le refroidissement, l'oxyde de bore se précipite en lamelles min-

ces, que l'on enlève et qu'on lave avec un peu d'eau. Pour les purifier, on les redissout dans l'eau bouillante et on les fait cristalliser une seconde fois. L'oxyde de bore ainsi obtenu est hydraté; pour obtenir l'anhydride de bore, il faut le chauffer au rouge dans un creuset de platine.

Etat naturel. — Dans certaines localités de la Toscane, appelées les *maremmes de la Toscane,* le sol est fissuré et de ces fissures s'échappent des jets de vapeurs qui renferment de petites quantités d'anhydride de bore. Autour de ces exhalaisons il se forme des mares d'eau dans lesquelles l'oxyde de bore se concentre. On évapore ces eaux et on obtient l'oxyde de bore brut que l'on purifie par plusieurs cristallisations.

2°. — GROUPE SILICIQUE.

§ 488. Nous rangeons dans ce groupe un oxyde négatif isomorphe avec l'oxyde de bore, c'est :

L'oxyde de silicium	Dérivé primaire	$O^3\begin{cases}Si\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire. . . .	$O^3\begin{cases}Si\\Si\end{cases}$

On l'appelle encore *acide silicique, silice.*

OXYDE DE SILICIUM.

§ 489. Pour déterminer la composition de l'anhydride, Berzélius a brûlé un poids connu de silicium dans de l'oxygène, il a trouvé qu'il était formé de :

Silicium	47,06
Oxygène	52,94
	100,00

soit 2 atomes de silicium et 3 atomes d'oxygène, ce qui correspond à la formule $O^3\begin{cases}Si\\Si\end{cases}$.

§ 490. *Propriétés physiques.* — 1° *Anhydride de silicium.* — C'est une poudre blanche, rude au toucher, craquant sous la dent. L'anhydride de silicium est infusible aux feux les plus violents, cependant il se fond à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, et il peut alors être étiré en fils très-déliés. Il est inodore, insipide; sa densité est de 2,65. Lorsqu'il a été calciné au rouge, il est complètement insoluble dans l'eau et les oxydes négatifs.

2° *Oxyde de silicium hydraté.* — L'anhydride de silicium fait la double décomposition avec l'eau pour former quatre oxydes hydratés différents, savoir :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^3\end{matrix}\right.$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right.$$

$$4O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^7\left\{\begin{matrix}Si^4\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$4O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^9\left\{\begin{matrix}Si^4\\H^6\end{matrix}\right.$$

Le second $O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H^2\end{matrix}\right.$ n'est pas sensiblement soluble dans les oxydes négatifs; lorsqu'on le fait bouillir avec du chlorure d'hydrogène ou de l'oxyde de nitryle, il paraît s'y dissoudre et devient transparent, mais, par le refroidissement, il se dépose et la liqueur n'en contient plus que des traces. Ce composé se présente sous forme d'aiguilles minces, blanches, transparentes. Par la calcination, il peut perdre de l'eau pour donner successivement les trois autres oxydes hydratés et enfin l'anhydride.

Propriétés chimiques. — L'oxyde de silicium n'est décomposé ni par les métaux négatifs, ni par les métaux positifs, même à une haute température; cependant, si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange d'oxyde de silicium et de charbon chauffé au rouge, il se décompose et on obtient du chlorure de silicium Cl^3,Si, de l'oxyde de carbonyle ou du carbonyle. Certains métaux positifs, et surtout le fer, le décomposent aussi en présence du carbone. Si on fond, dans un creuset brasqué, de l'oxyde de ferricum mélangé avec de la silice, on obtient un culot de fonte renfermant jusqu'à 5/100 à 6/100 de son poids de silicium à l'état de siliciure de fer.

Tous les composés chimiques, même les oxydes négatifs les plus puissants, n'ont aucune action sur l'oxyde de silicium. Le fluorure d'hydrogène seul l'attaque en donnant du fluorure de silicium Fl^3,Si et de l'eau :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right. + 6Fl,H = 2Fl^3,Si + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde de silicium est un oxyde négatif très-faible qui est précipité de ses dissolutions salines par tous les autres oxydes négatifs, même

l'oxyde de carbonyle. Les sels de carbonyle acides précipitent la silice de ses dissolutions, en se transformant en sels neutres :

$$3O^3\left\{\begin{matrix}CO\\K\\H\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Si\\K^3\end{matrix}\right. = 3O^3\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^3\end{matrix}\right.$$

Mais, en raison de sa fixité, il élimine par voie sèche tous les autres oxydes négatifs même les plus puissants.

La potasse, la soude et la baryte peuvent se combiner à l'oxyde de silicium pour former des oxydes intermédiaires solubles dans l'eau.

§ 491. *Préparation.* — Pour obtenir l'oxyde de silicium hydraté $O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right.$, on prend des cailloux qu'on chauffe au rouge et qu'on plonge dans l'eau froide pour les étonner et faciliter ainsi leur pulvérisation. On en mélange la poudre avec de l'oxyde de carbonyle et de potassium et on calcine le tout au rouge dans un creuset de platine. Lorsque la masse est fondue, on la traite par l'eau qui dissout l'oxyde de silicium et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}Si\\K\end{matrix}\right.$ formé ; on filtre puis on verse dans la liqueur du chlorure d'hydrogène, il se forme du chlorure de potassium Cl,K, et de l'oxyde de silicium qui se précipite :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Si\\K\end{matrix}\right. + Cl,H = Cl,K + O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right.$$

On évapore à sec pour rendre la silice complètement insoluble, on reprend la matière par du chlorure d'hydrogène très-étendu, la silice se précipite et on la recueille sur un filtre.

Pour obtenir l'anhydride de silicium, il suffit de calciner au rouge l'oxyde de silicium hydraté dans un creuset de platine.

Si on maintient, pendant quelque temps, cet oxyde hydraté à une température de 100°, il perd la moitié de son eau pour former un nouvel oxyde hydraté.

$$2O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right. + 2O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right. = O^7\left\{\begin{matrix}Si^4\\H^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

En abandonnant au contact de l'air de l'éther silicique, M. Ebelmen a obtenu de la silice dure et transparente comme le quartz, d'une densité de 1,77, mais qui ne peut cristalliser, sa formule est :

$$O^9\left\{\begin{matrix}Si^4\\H^6\end{matrix}\right.$$

Pour obtenir de la silice parfaitement pure, on fait passer un courant

de fluorure de silicium dans l'eau. Le précipité gélatineux ainsi obtenu, désséché dans le vide, a pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Si\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde hydraté tribasique $O^3\left\{\begin{matrix}Si\\H^3\end{matrix}\right.$ n'a pas encore été obtenu.

§ 492. *Etat naturel.*—On rencontre l'oxyde de silicium en grande abondance dans la nature où il constitue des rochos très considérablos ; on l'y trouve sous les deux états : anhydre et hydraté.

L'oxyde de silicum anhydre s'y présente sous deux variétés que l'on a appelées *quartz* et *silex* ou *agathe.* L'oxyde de silicum hydraté a reçu le nom d'*opale.*

Quartz. — On rencontre le quartz cristallisé sous la forme de prismes hexagonaux surmontés d'une pyramide à 6 faces (fig. 80), transparents, limpides, incolores. On l'appelle encore *cristal de roche.* Il est très-dur, il raye le verre. Il est souvent coloré par des matières étrangères, en rouge par l'oxyde de ferricum, en brun, et même en noir.

On rencontre le quartz sous plusieurs variétés, savoir :

1° La variété cristalline, transparente, ou *quartz hyalin.*

2° Le quartz concrétionné appelé *silex* ou *agathe.* Il se distingue du premier par son éclat mat, terne, sans translucidité. On l'appelle *Jaspe* lorsqu'il est tout à fait opaque. Il est différemment coloré par des matières étrangères. C'est la pierre à fusil, la pierre meulière.

3° La variété poudingiforme ou *poudingue.* Ce sont des cailloux quartzeux réunis par un ciment quartzeux ; il possède des couleurs diverses. On l'emploie pour faire les creusets de hauts-fourneaux.

4° La variété arénacée ; c'est le *sable* et le *gravier.* Les sables sont différemment colorés en jaune, rouge, vert suivant les matièros étrangères qu'ils renferment. Lorsqu'ils sont purs, ils sont blancs.

5° La variété grenue ; co sont les *grès.* Le grès n'est autro chose quo du sable réuni par un ciment quartzeux, sa couleur varie avec cello du sable qui l'a formé.

6° La variété caillouteuse qui est la plus commune. Ce sont les cailloux roulés par les rivières.

Opale. — L'opale est de la silice hydratée ; elle n'est pas cristallisée, elle est compacte, sont éclat est vitreux, résineux ; elle est très-dure, elle raye le verro. Elle est souvent colorée par des matières étrangères, en brun par l'oxyde de ferricum, en vert. Lorsqu'elle est pure, elle est blanche.

Enfin on rencontre encore, en très-grande quantité dans la nature, l'oxyde de silicium en combinaison avoc les oxydes métalliques.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 493. Nous subdivisons la série platinique en sept groupes :
1° Le *groupe aurique*.
2° Le *groupe platinique?*
3° Le *groupe osmique*.
4° Le *groupe iridique*.
5° Le *groupe rhodique?*
6° Le *groupe palladique ?*
7° Le *groupe ruthénique*.

Les oxydes négatifs tribasiques appartenant aux groupes platinique, rhodique et palladique sont inconnus; mais le platine, le palladium et le rhodium ont une telle analogie avec les autres métaux de cette série, que nous pouvons admettre que les oxydes tribasiques de ces métaux doivent exister, et que si on n'a pu les obtenir jusqu'à ce jour, leur place n'en est pas moins marquée. La formule générale de ces oxydes est:

$$O^3\begin{cases}M\\H^3\end{cases}$$

1°. — GROUPE AURIQUE.

OXYDE D'OR.

§ 494. *Synonymie*. — Sesqui-oxyde d'or. — Acide aurique.
Il est composé de :

Or	89,12
Oxygène	10,88
	100,00

soit 2 atomes d'or et 3 atomes d'oxygène, l'anhydride sera donc représenté par la formule $O^3\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$.

Propriétés. — On obtient l'oxyde hydraté, en faisant bouillir une dissolution de chlorure d'or avec un excès de potasse jusqu'à décoloration de la liqueur, il se produit un sel d'or à radical basique de potassium ; on le traite par un excès d'oxyde de sulfuryle qui précipite de l'oxyde d'or. On redissout le précipité dans de l'oxyde de nitryle concentré; en ajoutant de l'eau à la dissolution, l'oxyde d'or se précipite de nouveau ; on le lave jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de traces d'oxyde de nitryle (Fremy).

L'oxyde d'or hydraté est une poudre tantôt brune, tantôt jaune, suivant la quantité d'eau qu'il contient. D'après M. Figuier, l'oxyde brun aurait

pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right. + 10\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$; le jaune serait représenté par $O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right. + 8\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$.

A une température de 100°, il devient noir. L'oxyde d'or est très-peu stable ; à 250° il se décompose en or et oxygène ; la lumière solaire lui fait subir la même décomposition ; il se décompose même dans l'obscurité, en se recouvrant d'une pellicule d'or :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right. = 2\,Au,Au + 3\,O,O$$

Il est insoluble dans l'eau.

L'hydrogène et le carbone le réduisent à une faible chaleur. Il est aussi réduit, par tous les acides organiques et notamment par l'oxyde d'oxalyle et par l'alcool, en or et oxyde d'aurosum $O\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right.$.

Les oxydes de nitryle, de sulfuryle et d'acétyle dissolvent l'oxyde d'or en petite quantité ; l'eau le précipite de ces dissolutions.

Le chlorure d'hydrogène et l'iodure d'hydrogène le dissolvent à l'état de chlorure et d'iodure d'or :

$$6\,Cl,H + O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right. = 2\,Cl^3,Au + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'oxyde d'or réagit sur la potasse et la soude, pour former des sels cristallisables que nous examinerons plus tard, et qui ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Au\\K\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \text{ et } O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Na\end{matrix}\right. + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution de chlorure d'or, il se produit un précipité jaune brunâtre qui, lavé et desséché au bain marie, a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Au\\H\end{matrix}\right. + 2\,Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ (Dumas). Ce composé a reçu le nom *d'or fulminant* ; il détone avec violence à 100° ; il détone sous le choc, par le plus léger frottement, et souvent même spontanément.

POURPRE DE CASSIUS.

§ 195. Cassius a donné ce nom au composé rouge pourpre que l'on obtient en précipitant le chlorure d'or par un mélange de chlorure d'étain (Cl,Sn) et de chlorure de chlorostannyle (Cl^2,Sn^2Cl^2). Berzélius lui assigne la composition :

$$O^4\left\{\begin{matrix}(Sn^2O)^3\\Au^2\end{matrix}\right. + 4O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Ce serait donc de l'oxyde de stannyle et d'aurosum.

Le meilleur procédé pour l'obtenir pur, consiste à dissoudre 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 4 parties de chlorure d'hydrogène et 1 partie d'oxyde de nitryle. On évapore la dissolution à sec au bain marie pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau, on filtre et on lave le filtre ; on étend d'eau la liqueur pour former un volume de 7 à 8 décilitres. On place dans le liquide des grenailles d'étain, qui ne tardent pas à y produire un précipité rouge pourpre, qu'on lave et qu'on déssèche à une douce chaleur.

Le pourpre de Cassius est employé pour colorer les verres en rose, en violet ou en grenat, on s'en sert encore pour peindre sur la porcelaine.

GROUPE OSMIQUE.

§ 496. Le groupe osmique renferme deux oxydes négatifs. L'un analogue à l'oxyde d'or, c'est :

L'oxyde d'osmium	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Os\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right.$

Le second a pour formule brute OsO^2; la composition des sels formés par cet oxyde n'étant pas encore bien connue, nous assignerons provisoirement à l'anhydryde la formule O,OsO, et nous le nommerons *Oxyde d'osmyle.*

OXYDE D'OSMIUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Os\\H^2\end{matrix}\right.$

§ 497. *Synonymie.* — Acide osmieux.

L'oxyde d'osmium n'a pu être isolé jusqu'aujourd'hui ; on ne le connaît qu'en combinaison avec les bases; lorsqu'on veut le séparer de ces combinaisons, il se dédouble en oxyde d'osmyle et oxyde d'osmicum :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right. = 2O,OsO + O^2\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right.$$

L'oxyde d'osmium et de potassium a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}Os\\K\\H^2\end{matrix}\right.$, il se forme lorsqu'on met de l'oxyde d'osmyle et de potassium en présence d'un corps avide d'oxygène, par exemple de l'alcool; le sel d'osmium se précipite en poudre rose cristalline. On peut encore l'obtenir en laissant

l'oxyde d'osmyle et de potassium, pendant quelque temps en contact avec de l'oxyde de binitryle et de potassium $\left(O\left\{\begin{matrix}AzO\\K\end{matrix}\right.\right)$; ou bien en traitant ce même composé par de l'oxyde d'osmicum $O^2\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right.$.

On connaît encore un sel analogue à base de soude et d'ammoniaque. Nous reviendrons sur ces composés dans l'étude des sels.

ANHYDRIDE D'OSMYLE = O,OSO.

§ 498. *Synonymie.* — Acide osmique.

Il est composé de :

Osmium	75,68
Oxygène	24,32
	100,00

On peut l'obtenir par plusieurs méthodes:

1°. En chauffant l'osmium au contact de l'air.

2°. En attaquant l'osmium par l'oxyde de nitryle.

3°. En décomposant un sel d'osmyle ou un sel d'osmium par un oxyde négatif.

L'oxyde d'osmyle se présente en petits cristaux prismatiques flexibles, incolores. Il possède une odeur piquante, très-forte, qui excite la toux, il produit le larmoyement et pique fortement les yeux ; il produit une irritation très-vive sur la peau ; c'est un corps dangereux.

Il entre en fusion à une température inférieure à 100°, il bout en dessous du rouge sombre et se volatilise ensuite. L'eau en dissout une grande quantité, mais la dissolution se fait lentement. L'alcool et l'éther le dissolvent aussi très-bien, mais au bout de quelque temps, et surtout sous l'influence de la lumière, il est réduit par ces liquides.

L'oxyde d'osmyle est décomposé par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène ; il est réduit par un grand nombre de corps organiques, par plusieurs métaux, tels que le fer, le zinc, l'étain, le cuivre et le mercure ; l'hydrogène le réduit aussi, mais il faut le secours de la chaleur, tous ces corps précipitent l'osmium de ses dissolutions. L'oxyde d'osmyle tache en noir la peau et le linge.

L'oxyde d'osmyle est un oxyde négatif faible, il ne décompose pas même les sels de carbonyle. Il se dissout dans les alcalis pour former des sels qui se colorent en brun par un excès de base. Ces sels ne cristallisent pas ; ils sont très-peu stables, car l'ébullition les décomposent en dégageant des vapeurs d'oxyde d'osmyle.

GROUPE IRIDIQUE.

§ 499. Le groupe iridique renferme un oxyde analogue à l'oxyde d'or :

L'oxyde d'iridium	Dérivé primaire	$O^3\begin{cases}Ir\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O^3\begin{cases}Ir\\Ir\end{cases}$

Synonymie. — Trioxyde d'iridium. Il renferme :

Iridium.	80,43
Oxygène	19,57
	100,00

Il n'est pas connu à l'état de pureté. On l'obtient en précipitant le chlorure d'iridium (Cl^3,Ir) par un alcali :

$$Cl^3,Ir + 3O\begin{cases}K\\H\end{cases} = 3Cl,K + O^3\begin{cases}Ir\\H^3\end{cases}$$

Le précipité est jaune brunâtre ou verdâtre, il contient toujours de l'alcali que des lavages prolongés ne peuvent lui enlever, et qui existe probablement en combinaison. Il est décomposé par la chaleur avec décrépitation. Le chlorure d'hydrogène le dissout, et la dissolution est jaune.

GROUPE RUTHÉNIQUE.

§ 500. Lorsqu'on calcine de l'oxyde de nitryle et de potassium avec un composé de ruthénium et d'oxygène, on obtient un sel qui paraît être formé par un oxyde analogue à ceux des groupes précédents, et qui aurait pour formule $O^3\begin{cases}Ru\\H^3\end{cases}$. Si l'on traite le sel ainsi obtenu par un oxyde négatif, on peut en séparer l'oxyde de ruthénium, mais ce dernier se décompose très-facilement en oxyde de ruthénicum et oxygène :

$$2O^3\begin{cases}Ru\\H^3\end{cases} + 2O^3\begin{cases}Ru\\H^3\end{cases} = \frac{4O^2\begin{cases}Ru\\H^2\end{cases}}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + O,O$$

II. — DES OXYDES POSITIFS.

§ 501. Les oxydes positifs dérivent du type eau par la substitution d'un radical positif au radical hydrogène ; ils ont reçu aussi le nom géné-

rique de *bases*. Suivant que la substitution porte sur une partie seulement de l'hydrogène ou sur la totalité de l'hydrogène, on les a nommés:

Dérivés primaires ou *bases hydratées* ou *oxydes proprement dits.*

Dérivés secondaires ou *bases anhydres,* ou *anhydrides.*

Les oxydes positifs sont dits aussi : *monatomiques, biatomiques, triatomiques*.... suivant qu'ils dérivent de 1, 2, 3... molécules d'eau. Exemples :

a. — Bases mooatomiques :

Oxyde de potassium
- Dérivé primaire . . . . . $O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$
- Dérivé secondaire. . . . . $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$

b. — Bases biatomiques :

Oxyde de platinicum
- Dérivé primaire . . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$
- Dérivé secondaire . . . . $O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.$

c. — Bases triatomiques :

Oxyde de ferricum
- Dérivé primaire . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right.$
- Dérivé secondaire. . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right.$

Cette division des oxydes positifs n'est pas arbitraire, pas plus que la division des acides d'après leur basicité. Elle est basée sur la quantité d'eau que les anhydrides peuveot fixer pour former les oxydes hydratés. Suivant que l'oxyde sera mooatomique, biatomique ou triatomique..... il fixera 1, 2, 3..... molécules d'eau :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

$$O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

Si l'on recherche quelles sont les quantités de radicaux positifs de ces oxydes qui se substituent à l'hydrogène basique des oxydes négatifs,

on trouve que c'est K équivalent de H, Pl équivalent de H^2 et Fe^2 équivalent de H^3.

De même que l'hydrogène basique des oxydes négatifs peut être remplacé par un radical de base, de même les bases hydratées peuvent échanger l'hydrogèno disponible qu'elles renferment contre un radical d'acide, pour former des sels. Ainsi : l'hydrogène de l'oxyde de potassium $O\begin{cases}K\\H\end{cases}$ peut être remplacé par un radical négatif monatomique :

$$O\begin{cases}K\\AzO^2\end{cases}$$ Oxyde de nitryle et de potassium.

Dans 2 molécules du même oxyde $O^2\begin{cases}K^2\\H^2\end{cases}$ on pourra substituer, aux 2 atomes d'hydrogène, un radical négatif biatomique :

$$O^2\begin{cases}K^2\\SO^2\end{cases}$$ Oxyde de sulfuryle et de potassium.

Enfin, les 3 atomes d'hydrogène de 5 molécules d'oxyde de potassium pourront être remplacés par un radical négatif triatomique :

$$O^3\begin{cases}K^3\\PhO\end{cases}$$ Oxyde de phosphoryle et de potassium.

Dans l'étude des oxydes positifs, nous examinerons d'abord le dérivé secondaire ou l'oxyde anhydre, puis le dérivé primaire ou l'oxyde hydraté qui y correspond et qui est formé par l'action de l'eau sur le dérivé secondaire.

§ 502. Nous diviserons les oxydes positifs en trois grandes catégories suivant qu'ils dérivent de 1, 2 ou 3 molécules d'eau :

1° Les *oxydes positifs monatomiques.*

2° Les *oxydes positifs biatomiques.*

3° Les *oxydes positifs triatomiques.*

Chacune de ces catégories sera subdivisée en *séries homologues* ; chacune de ces séries renfermant les oxydes positifs dont le radical positif, substitué à l'hydrogène, est formé par les éléments appartenant à la même série de métaux positifs. Ainsi, la série ferrique renfermera les oxydes positifs dont le radical positif est formé par le manganèse, le fer, le chrôme, le cobalt, le nickel, l'uranium, le molybdène, le tungstène et le vanadium.

Chaque série se subdivise elle-même en un certain nombre de groupes suivant l'élément contenu dans le composé. Les groupes correspondant à la même série renferment des oxydes positifs qui se correspondent et qui ont même mode de formation. Il pourra cependant arriver qu'un oxyde d'un groupe ne trouve pas son correspondant dans tous les autres groupes de la mêmo série ; dans ce cas, les analogies chimiques qui exis-

tent entre tous ces composés font supposer que le terme manquant de ce groupe doit existor, mais qu'il est resté inconnu jusqu'à ce jour. Ce cas, que nous avons vu se présenter très-souvent pour les oxydes négatifs, est beaucoup plus rare pour les oxydes positifs.

COMPOSITION DES OXYDES POSITIFS.

§ 503. Les oxydes positifs, contrairement aux oxydes négatifs, ont tous une composition semblable et telle qu'on peut les représenter par une formule générale.

Les bases monatomiques sont représentées par l'une des deux formules $O\begin{cases}M\\M\end{cases}$ ou $O\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}$.

Les bases biatomiques ont pour formule générale $O^2\begin{cases}M\\M\end{cases}$.

Enfin les bases triatomiques ont pour composition $O^3\begin{cases}M^2\\M^2\end{cases}$.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ANHYDRIDES POSITIFS.

(DÉRIVÉS SECONDAIRES).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

§ 504. Les anhydrides positifs sont solides, cassants, ternes et inodores, ils sont insipides sauf les oxydes des métaux des deux premières séries quisont solubles et qui, par conséquent, ont une saveur. Les anhydrides positifs ont une couleur très-variable, ils ont une densité supérieure à celle de l'eau, mais inférieure à cello du métal à moins quo celui-ci ne soit moins dense que l'eau.

Les anhydrides qui ne sont pas décomposés par la chaleur sont quelquefois fusibles. En général, les métaux fusibles donnent des anhydrides fusibles mais moins que le métal ; mais si le métal exige une haute température pour se fondre, l'oxyde ne se fondera aussi qu'à une température élevée. Les anhydrides do potassium et de sodium sont seuls volatils.

Les métaux magnétiques peuvent donner des oxydes magnétiques, mais alors ce sont souvent des oxydes intermédiaires.

§ 505. *Action de l'électricité.* — Tous les oxydes sont décomposés lorsqu'on les met en contact avec les pôles d'une pile. Les oxydes des métaux des quatre dernières séries se décomposent avec la plus grande facilité. Ainsi, qu'on place sur une lame de platine un peu d'oxyde de mercure, et qu'on le recouvre d'une lame de zinc, l'oxyde sera décomposé et la surface de la lame de platine sera amalgamée.

Les oxydes des métaux positifs des trois premières séries demandent, pour se décomposer, une pile très-énergique. On facilite cette décomposition, lorsqu'on peut employer le mercure comme conducteur au fil négatif et former ainsi un amalgame avec le métal.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ANHYDRIDES POSITIFS.

§ 506. *Action de la chaleur.* — Les métaux positifs de la septième série, l'argent et le mercure de la sixième ne se combinant pas directement à l'oxygène, il s'ensuit que leurs oxydes sont décomposés par la chaleur en oxygène et métal. Tous les autres oxydes sont irréductibles par le feu. Quelques oxydes pourront perdre une partie de leur oxygène, pour donner un oxyde d'un degré inférieur d'oxydation. Ainsi, l'oxyde de cupricum se transforme par la calcination en oxyde de cuprosum et de cupricum :

$$3O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} + 3O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} = 2O^3\begin{cases}Cu^3\\Cu^3\end{cases}$$

Oxyde de cupricum. Oxyde de cuprosum et de cupricum.

§ 507. *Action de la lumière.* — Un petit nombre d'oxydes positifs sont altérés par la lumière, tels sont les oxydes d'argent, de mercure et d'or.

§ 508. *Action du chlore.* — Nous considérerons cette action sous deux points de vue :

1° *Par voie sèche.* — Tous les oxydes positifs, sauf les oxydes triatomiques, sont décomposés par un courant de chlore à une température plus ou moins élevée, en donnant lieu à un chlorure et à un dégagement d'oxygène. Mais si on fait passer le courant de chlore sur l'oxyde mélangé de charbon et chauffé au rouge, tous les oxydes sans exception sont décomposés, et il se forme un chlorure et du carbonyle.

Dans cette action du chlore sur les oxydes, il se produit un chlorure et de l'oxyde de chlore et du métal $\left(O\begin{cases}Cl\\M\end{cases}\right)$ lequel est dédoublé, par la chaleur, en chlorure et oxygène :

$$2Cl,Cl + 2O\begin{cases}M\\M\end{cases} = 2Cl,M + \frac{2Cl,M}{O,O}$$

Si l'on fait intervenir le carbone, ce dernier s'empare de l'oxygène.

2° *Par voie humide.* — Lorsque l'oxyde est en dissolution ou en suspension dans l'eau, l'action du chlore est toute différente de celle que nous venons d'énoncer.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution con-

centrée d'oxyde d'un métal de la première série, il se forme un chlorure et un oxyde intermédiaire de chloryle et du métal qui se précipite :

$$6O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 3Cl,Cl = 5Cl,K + \frac{O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right.}{3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de potassium. — Chlorure de potassium. — Oxyde de chloryle et de potassium, plus eau.

Si la dissolution est étendue et si on opère à froid, on obtient un chlorure et un oxyde intermédiaire de chlore et de métal :

$$2O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + Cl,Cl = Cl,K + \frac{O\left\{\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de chlore et de potassium, plus eau.

Mais si on chauffe, le sel de chlore est décomposé en chlorure et sel de chloryle :

$$3O\left\{\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right. = 4Cl,K + 2O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right.$$

Avec les oxydes positifs des métaux de la deuxième série, il se produit toujours un chlorure et un sel de chlore :

$$2O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right. + Cl,Cl = Cl,Ca + \frac{O\left\{\begin{matrix}Cl\\Ca\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de calcium

Quelques chimistes prétendent que, dans ce cas, le chlorure et le sel de chlore restent combinés pour former un chlorure d'un radical composé ; ainsi, dans l'exemple précédent, il se produirait :

$$2O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right. + Cl,Cl = \frac{Cl^2,Ca^2O}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Chlorure de calcyle, plus eau.

Le chlore humide n'a pas d'action sur les oxydes des métaux de la troisième série.

Les oxydes des métaux de la quatrième série, sont décomposés par le chlore humide, mais en donnant des produits différents suivant l'équivalent en hydrogène du radical positif.

Si on fait arriver un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension un oxyde monatomique d'un métal de la quatrième série, il se produit un chlorure et un oxyde triatomique.

Ces oxydes constituant des bases fortes, nous devons admettre qu'il se produit ici une réaction analogue à celle que donnent les oxydes des métaux de la première série, c'est-à-dire qu'il se produit de prime-abord un chlorure et un sel de chloro :

$$2O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. + Cl,Cl = Cl,Fe + \frac{O\left\{\begin{matrix}Cl\\Fe\end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de ferrosum. — Chlorure de ferrosum. — Oxyde de chlore et de ferrosum, plus eau.

Mais le sel de chloro (corps très-oxydant) se trouve ici en présence d'un oxyde très-avide d'oxygène, aussi ne peut-il subsister qu'un instant, il se dédouble aussitôt en chlorure et oxygène, de sorte que cette première double décomposition devra s'écrire :

$$4O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. + 2Cl,Cl = 2Cl,Fe + \frac{(2Cl,Fe + O,O)}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}.$$

L'oxygène et l'eau transforment, dans une seconde double décomposition, l'oxyde de ferrosum en oxyde de ferricum :

$$\frac{O,O}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 8O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. = 4O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

Oxyde de ferricum.

Si on continue à faire arriver du chlore, le chlorure de ferrosum est transformé en chlorure de ferricum :

$$4Cl,Fe + Cl,Cl = 2Cl^3,Fe^2$$

Si l'oxyde est mis en suspension dans une dissolution d'oxyde de potassium, il est transformé en oxyde de ferricum (triatomique). Le chlore agit d'abord sur l'oxyde de potassium pour former du chlorure de potassium et de l'oxyde de chlore et de potassium, comme nous venons de le

voir plus haut. Mais ici encore, le sel de chlore ne peut subsister en présence d'un oxyde très-avide d'oxygène, et il se dédouble aussitôt en chlorure et oxygène ; cette première double décomposition s'écrira donc :

$$4O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 2Cl,Cl = 2Cl,K + \frac{(2Cl,K + O,O)}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de potassium. — Chlorure de potassium.

L'oxygène et l'eau suroxyderont encore l'oxyde positif monatomique :

$$\frac{O,O}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.} + 8O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. = 4O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

Si l'oxyde positif est triatomique, le chlore n'agira plus que s'il est mis en suspension dans une solution concentrée d'oxyde de potassium. Alors le chlore agit sur ce dernier pour former, comme nous le savons, du chlorure de potassium et de l'oxyde de chloryle et de potassium. Mais ce dernier ne peut pas subsister en présence de la base triatomique, il se dédouble aussitôt en chlorure de potassium et oxygène, et la réaction doit s'écrire :

$$12O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 6Cl,Cl = 10Cl,K + \frac{(2Cl,K + 3O,O)}{6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de potassium. — Chlorure de potassium. — Chlorure de potassium, oxygène et eau.

L'oxygène à l'état naissant se porte sur l'oxyde positif, pour le transformer en oxyde négatif :

$$4O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right. + 3O,O = 4O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de ferricum. — Oxyde de ferryle.

Ceci se passe avec tous les oxydes positifs triatomiques des métaux positifs de la quatrième série. L'oxyde négatif formé fait alors la double décomposition avec l'oxyde de potassium pour former un sel de potassium :

$$4O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\H^2\end{matrix}\right. + 8O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = 4O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2O^2\\K^2\end{matrix}\right. + 8O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de ferryle et de potassium.

Les oxydes des métaux des trois dernières séries sont transformés en chlorures par le chlore humide. Le chlorure formé pourra quelquefois se combiner avec l'oxyde non décomposé pour former un oxy-chlorure. C'est ce qui arrivera, par exemple, avec le zinc. Ce sont là des cas particuliers sur lesquels nous reviendrons.

L'oxyde de mercuricum est décomposé par le chlore à froid, en donnant de l'oxyde de chlore et un oxy-chlorure de mercuricum ou du chlorure de mercuricum :

$$8O\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} + 4Cl,Cl = 2\left(\begin{matrix}O^3\\Cl^2\end{matrix}\begin{cases}Hg^6\\Hg^2\end{cases}\right) + 2O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

ou

$$O\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases} + 2Cl,Cl = 2Cl,Hg + O\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}.$$

Avec l'oxyde d'argent, il se produit du chlorure d'argent et de l'oxyde de chloryle et d'argent :

$$3O\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} + 3Cl,Cl = 5Cl,Ag + O\begin{cases}ClO^2\\Ag\end{cases}$$

Avec les oxydes des autres métaux des trois dernières séries, on obtient un chlorure et de l'oxygène :

$$2O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 2Cl,Cl = 2Cl,M + \frac{2Cl,M}{O,O}$$

Les oxydes d'un degré inférieur d'oxydation, par exemple l'oxyde de cuprosum, sont suroxydés par le chlore humide :

$$O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases} + Cl,Cl = Cl,Cu + \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\begin{cases}Cu^2\\Cu\end{cases}$$

Oxy-chlorure
de cupricum.

§ 509. *Action du brôme et de l'iode.* — Ces deux corps agissent sur les oxydes positifs de la même manière que le chlore.

§ 510. *Action de l'oxygène.* — L'oxygène sec n'a aucune action sur les oxydes à la température ordinaire ; mais, à l'aide de la chaleur les oxydes positifs pourront absorber de l'oxygène, ce sont ceux qui, en passant à un degré supérieur d'oxydation, forment des oxydes indécomposables à la température à laquelle on opère.

En présence de l'eau, certains oxydes hydratés (dérivés primaires) pourront absorber de l'oxygène à la température ordinaire, et le radical positif prendra un équivalent plus fort en hydrogène. C'est ainsi que les oxydes hydratés de manganosum, de ferrosum, de cobaltosum, de mo-

lybdosum et de cuprosum se transforment en oxydes hydratés de manganicum, de ferricum, de cobalticum, de molybdicum et de cupricum :

$$8O\begin{cases}Fe\\H\end{cases} + \frac{O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 4O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases}$$

Oxyde de ferrosum. Oxygène, plus eau. Oxyde de ferricum.

L'air agit de la même manière que l'oxygène, mais avec moins d'énergie, parce que l'oxygène y est dilué dans 4 parties d'azote. Lorsque l'air est constamment renouvelé, il peut agir par l'oxyde de carbonyle qu'il renferme, sur un grand nombre d'oxydes positifs qu'il transforme ainsi en sels de carbonyle. Cette action a lieu à la température ordinaire. Quelques oxydes peuvent subir cette transformation à l'aide de la chaleur, ce sont les oxydes de potassium, de sodium et de lithium ; les autres ne le peuvent pas, parce que le sel de carbonyle est décomposé par la chaleur.

§ 511. *Action du soufre.* — Lorsqu'on chauffe du soufre avec les oxydes ayant pour radical positif un métal des deux premières séries, et qui sont des bases puissantes, on obtient un polysulfure et un sel à radical négatif sulfuryle. Nous avons vu, qu'en présence des oxydes très-électro-positifs, le soufre, par sa combinaison avec l'oxygène, donnait de l'oxyde de sulfuryle :

$$4O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 8S,S = 3S\begin{cases}MS^2\\MS^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}.$$

Oxyde. Polysulfure. Sel de sulfuryle.

D'après Fordos et Gillis, les réactions qui se produisent sont les suivantes :

A une température inférieure à 180°, il se forme un sulfure et un oxy-sulfure de sulfuryle et du métal :

$$5O\begin{cases}M\\M\end{cases} + 6S,S = 2S\begin{cases}MS^2\\MS^2\end{cases} + \begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}$$

Sulfure. Oxy-sulfure de sulfuryle et du métal.

Si la température est plus élevée, l'oxy-sulfure de sulfuryle et de métal se décompose en polysulfure et en sel à radical négatif sulfuryle :

$$2\left(\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}\right) + 2\left(\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases}\right) = 3O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + S\begin{cases}MS^2\\MS^2\end{cases}.$$

Oxyde de sulfuryle et de métal. Polysulfure.

Le soufre n'a pas d'action sur les oxydes des métaux positifs de la troisième série ; mais si l'on fait intervenir le carbone à une haute température, quelques-uns de ces oxydes sont réduits par le carbone, et le métal se combine au soufre pour former des sulfures correspondant à ces oxydes ; le carbone s'empare de l'oxygène.

Le soufre décompose les oxydes des métaux des quatrième, cinquième et sixième séries. Il se forme alors de l'anhydride de bisulfuryle, et un sulfure :

$$4\text{O}\begin{cases}\text{M}\\\text{M}\end{cases} + 3\text{S,S} = 4\text{S}\begin{cases}\text{M}\\\text{M}\end{cases} + 2\text{O,SO}$$

Il pourra arriver que le radical du sulfure ait un équivalent en hydrogène différent de celui de l'oxyde :

$$2\text{O}\begin{cases}\text{Cu}\\\text{Cu}\end{cases} + \text{S,S} = \text{S}\begin{cases}\text{Cu}^2\\\text{Cu}^2\end{cases} + \text{O,SO}$$

Oxyde de cupricum. — Sulfure de cuprosum.

Cette double décomposition se produit lorsque l'affinité du soufre pour l'oxygène est supérieure à celle de l'oxygène pour le métal. Cette réaction est presque toujours très-vive ; ainsi, le soufre et l'oxyde d'argent chauffés ensemble à une basse température donnent lieu à une explosion ; l'oxyde de mercure et le soufre produisent le même phénomène ; avec l'oxyde de cuivre il se produit une incandescence.

Si la réaction exige, pour se produire, une température supérieure à celle de la décomposition du sulfure, comme cela a lieu avec les oxydes des métaux de la septième série, on n'obtiendra plus de sulfure, mais le métal et de l'anhydride de bisulfuryle. Alors l'oxyde est décomposé, par la chaleur, en oxygène et métal, et le soufre se combine à l'oxygène seulement. Ainsi, en chauffant un mélange d'oxyde de platinicum et de soufre, on obtient d'abord, dans une première double décomposition, du platine et de l'oxygène :

$$\text{O}^2\begin{cases}\text{Pl}\\\text{Pl}\end{cases} + \text{O}^2\begin{cases}\text{Pl}\\\text{Pl}\end{cases} = 2\text{Pl,Pl} + 2\text{O,O}$$

Alors l'oxygène se combine au soufre, pour former de l'anhydride de bisulfuryle :

$$2\text{O,O} + \text{S,S} = 2\text{O,SO}$$

Lorsqu'on opère la décomposition de l'oxyde par le soufre à une basse température, on peut quelquefois obtenir un mélange de sulfure et de sel de sulfuryle. C'est ce qui arrive avec certaines bases fortes comme

l'oxyde de plomb, le soufre transforme l'oxyde de plomb, partie en sulfure, et partie en sel de sulfuryle :

$$4\,O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 2S,S = 3S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases}$$

Sulfure de plomb. Oxyde de sulfuryle et de plomb.

Mais si l'on élève la température, le sel de sulfuryle est à son tour décomposé, par le soufre, en sulfure de plomb et anhydride de bisulfuryle :

$$O^2\begin{cases}SO^2\\Pb^2\end{cases} + S,S = S\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 2O,SO$$

En présence de l'eau, le soufre n'agit plus que sur les oxydes des métaux de la première, de la deuxième et de la septième série, l'argent et le mercure de la sixième. Avec les oxydes des métaux des deux premières séries, la réaction a lieu à froid, et il se forme un polysulfure et un oxy-sulfure de sulfuryle et du métal.

$$6\,O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 6S,S = 2S\begin{cases}KS^2\\KS^2\end{cases} + \frac{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\K^2\end{cases}}{3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de potassium. Pentasulfure de potassium. Oxy-sulfure de sulfuryle et de potassium, plus eau.

$$6\,O\begin{cases}Ba\\H\end{cases} + 2S,S = 2S\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + \frac{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases}}{3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Oxyde de baryum. Sulfure de baryum.

D'après Fordos et Gillis, si l'on chauffe ces corps à l'abri de l'air, il se dégage du sulfure d'hydrogène. Si le métal appartient à la septième série ou si c'est de l'argent ou du mercure, la réaction exige pour s'accomplir l'aide de la chaleur, et elle est la même que par voie sèche, c'est-à-dire qu'on obtient le métal; mais il se produit de l'oxyde de sulfuryle et non de l'anhydride de bisulfuryle, parce que l'eau joue ici le rôle d'une base puissante et elle transforme l'anhydride de bisulfuryle en oxyde de sulfuryle.

Le sélénium et le tellure se comportent comme le soufre avec les oxydes.

§ 512. *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène n'a pas d'action sur les

oxydes des métaux positifs des trois premières séries; mais il réduit tous les autres oxydes à la chaleur rouge et on obtient le métal et de la vapeur d'eau; il faut cependant en excepter les oxydes de manganèse et de chrôme.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sur un oxyde de fer chauffé au rouge, celui-ci est réduit; le phénomène inverse a aussi lieu, nous avons vu que si l'on fait passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge, l'eau est décomposée; il se forme de l'oxyde de fer et l'hydrogène se dégage. Voilà donc deux réactions tout à fait contradictoires. Les chimistes expliquent ces phénomènes, en disant que les corps n'agissent pas seulement par leurs affinités, mais encore suivant les quantités mises en présence. Lorsqu'on met deux corps en présence d'un troisième, c'est celui qui se trouve en plus grande masse qui s'y combine. Dans le premier cas, l'hydrogène se trouve en grande masse par rapport au fer qui est combiné à l'oxygène; dans le second cas, c'est le fer qui domine par rapport à l'hydrogène.

§ 513. *Action du carbone.* — Le carbone réduit tous les oxydes des métaux positifs des quatre dernières séries. Il n'a pas d'action sur les oxydes des métaux des trois premières; cependant à une température élevée, il décompose aussi les oxydes de potassium et de sodium. Cette réduction des oxydes par le carbone exige l'aide d'une température plus ou moins élevée et on obtient le métal et de l'anhydride de carbonyle ou du carbonyle. Avec les oxydes des métaux des premières séries qui exigent une température élevée pour être réduits, il se formera du carbonyle; mais si le radical de l'oxyde est un métal d'une des deux dernières séries, on obtiendra de l'anhydride de carbonyle, parce que l'oxyde est réduit à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour la transformation, par le carbone, de l'anhydride de carbonyle en carbonyle.

Nous expliquons cette réduction des oxydes par l'hydrogène et le carbone, au moyen de deux doubles décompositions successives.

Si l'agent réducteur est l'hydrogène, il se produit, par une première double décomposition, de l'eau et un hydrure métallique:

$$\underset{\text{Oxyde.}}{O\begin{cases}M\\M\end{cases}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\,H,H} = \underset{\text{Eau.}}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}} + \underset{\text{Hydrure.}}{2\,H,M}$$

Mais l'hydrure en présence d'une seconde molécule d'oxyde donne, par une seconde double décomposition, de l'eau et le radical de l'oxyde:

$$2\,H,M + O\begin{cases}M\\M\end{cases} = O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \underset{\text{Métal.}}{2\,M,M}$$

Si l'on emploie le carbone comme agent réducteur, des réactions analogues se produisent. Dans une première double décomposition, il se produit de l'anhydride de carbonyle et un carbure :

$$2xO\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. + yC,C = xO,CO + C^{2y-x},M^{4x}$$

Anhydride de carbonyle. — Carbure.

Mais le carbure donne, avec une autre molécule d'oxyde, une seconde molécule d'anhydride de carbonyle et le métal :

$$C^{2y-x},M^{4x} + zO\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. = x'O,CO + y'M,M$$

Si le métal positif de l'oxyde appartient à la quatrième série, la première double décomposition seule se produit, c'est-à-dire que l'on obtient un carbure du métal et non le métal. C'est ce qui arrivera avec l'oxyde de fer qui donne, dans ces circonstances, du carbure de fer (fonte, acier). Les oxydes de manganèse, de chrôme, de cobalt, de nickel, etc. se trouvent dans le même cas.

Pour expliquer cette réduction des oxydes par l'hydrogène et le carbone, au moyen d'une double décomposition, nous supposons donc qu'il se produit toujours un composé intermédiaire (hydrure et carbure) qui ne subsiste qu'un instant. Cette hypothèse qui, au premier abord, peut paraître exagérée, est cependant assez rationnelle ; elle est confirmée par l'existence de beaucoup de composés métalliques carburés. Ainsi, nous venons de voir que les oxydes des métaux positifs de la quatrième série donnent lieu à un carbure lorsqu'on les réduit par le carbone. Dans la préparation du potassium, nous trouvons aussi dans les résidus un composé de carbone et de potassium ; le potassium brut, obtenu par la réduction de son oxyde par le charbon, renferme du carbone. On connaît aussi un carbure d'argent. La composition chimique de ces carbures n'est pas encore bien établie, mais il nous suffit de constater leur existence.

Les hydrures ne sont pas aussi nombreux que les carbures, on n'en connaît guère que quelques-uns, tels que l'hydrure de potassium et l'hydrure de cuprosum ; mais rien ne prouve que les autres métaux ne peuvent se combiner à l'hydrogène dans aucune circonstance. Nous avons vu du reste (§ 20) que certaines réactions ne peuvent s'expliquer, que si l'on n'admet la formation d'un hydrure comme composé intermédiaire entre deux doubles décompositions successives.

§ 514. *Action des métaux de la série phosphorique.* — L'azote n'a pas d'action sur les oxydes positifs.

Le phosphore et l'arsenic n'ont aucune action sur les oxydes des métaux de la troisième série. Mais ils décomposent tous les autres à l'aide de la chaleur, et il se produit un phosphure et un sel de biphosphoryle ou un arséniure et un sel d'arsényle :

$$21\,Ph,Ph + 42\,O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. = \underset{\text{Phosphure.}}{10\,Ph^3\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\\M^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxyde de biphosphoryle et de métal.}}{6\,O^5\left\{\begin{matrix}PhO\\PhO\\M^4\end{matrix}\right.}$$

Si le métal de l'oxyde appartient à la septième série, le sel de biphosphoryle est décomposé par la chaleur et on obtient le métal.

Sous l'influence de l'eau, le phosphore n'agit plus que sur les oxydes des métaux de la première, de la deuxième et de la septième série.

Avec les oxydes des métaux des deux premières séries, on obtiendra un oxyde de phosphorosum et de métal, et un dégagement de phosphure d'hydrogène :

$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{\frac{3\,O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}} + 2Ph,Ph = \underset{\text{Oxyde de phosphorosum et de potassium.}}{3\,O^2\left\{\begin{matrix}Ph\\K\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Phosphure d'hydrogène.}}{Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.}$$

Si le métal de l'oxyde appartient à la septième série, on obtient de l'oxyde de phosphoryle et le métal.

L'arsenic se comporte comme le phosphore, seulement il ne se produit pas de l'oxyde d'arsényle, mais de l'oxyde d'arsénicum ; à moins que l'oxyde positif ne soit très-fort. En résumé, l'arsenic décompose tous les oxydes, sauf ceux des métaux positifs de la troisième série ; si l'oxyde est très-électro-positif il se formera un sel d'arsényle et un arséniure ; dans le cas contraire il se produit de l'oxyde d'arsénicum et un arséniure si toutefois ce dernier n'est pas décomposé par le feu.

En présence de l'eau, l'arsenic réagit aussi sur les oxydes des métaux positifs des deux premières séries, il se produit un dégagement d'arséniure d'hydrogène et un sel dont la composition n'a pas encore été établie.

§ 515. *Action des métaux positifs.* — Cette action est trop variée pour pouvoir être généralisée. Voici tout ce que l'on peut dire à ce sujet.

Si le métal réagissant est le même que celui de l'oxyde, il pourra se

former un nouvel oxyde dont le radical positif possèdera un équivalent moindre en hydrogène.

Si le métal réagissant est différent de celui de l'oxyde, il pourra s'emparer d'une partie de son oxygène pour former un nouvel oxyde qui, dans certains cas, se combine au premier ; ou bien l'oxyde positif se réduira et l'oxygène se portera sur le métal réagissant pour former un nouvel oxyde ; ou bien encore le métal réagissant s'oxydera en partie et le reste formera un alliage avec le métal de l'oxyde. Tout cela dépend de l'affinité du métal pour l'oxygène et des circonstances qui modifient cette affinité, comme la chaleur, la volatilité, la cohésion, etc. C'est ainsi que l'oxyde de ferrosum se réduit en présence du potassium, il se forme de l'oxyde de potassium ; d'un autre coté, à une température élevée, c'est le fer qui décompose l'oxyde de potassium, parce que le potassium est volatil.

Le potassium et le sodium décomposent tous les oxydes ; on obtient le métal de l'oxyde et de l'oxyde de potassium ou de sodium. Nous reviendrons plus tard sur ce cas de double décomposition qui paraît, au premier-abord, être le résultat d'une substitution d'un autre métal à celui de l'oxyde (action des métaux positifs sur les sels oxygénés).

Les métaux positifs de la quatrième série décomposent les oxydes qui ont pour radical positif un métal de la sixième ou de la septième ; ils ramènent les oxydes triatomiques de la quatrième à l'état d'oxydes monatomiques.

§ 516. *Action de l'eau.* — L'eau peut agir de plusieurs manières sur les oxydes positifs :

1°. — Elle dissout les oxydes des deux premières séries.

2° — Elle est décomposée à chaud par les oxydes de ferrosum, de manganosum et d'étain, ceux-ci s'emparent de son oxygène pour se transformer en oxydes de ferricum, de manganicum et de stannyle :

$$4O\begin{cases}Fe\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O^3\begin{cases}Fe^2\\H^2\end{cases} + H,H$$

Oxyde de ferrosum. Oxyde de ferricum.

3° Tous les autres oxydes positifs sont insolubles dans l'eau. Mais la plupart peuvent faire la double décomposition avec l'eau pour former des oxydes hydratés (dérivés primaires), qui dérivent de une ou plusieurs molécules d'eau en remplaçant la moitié seulement de l'hydrogène par un autre radical. Exemples :

$$O\begin{cases}K\\K\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

Anhydride de potassium. Oxyde de potassium.

$$O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.$$

Anhydride de platinicum. — Oxyde de platinicum.

$$O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$$

Anhydride de ferricum. — Oxyde de ferricum.

§ 517. *Action des oxydes négatifs.* — Dans cette action des oxydes négatifs sur les oxydes positifs, il peut se présenter trois cas que nous allons examiner :

1° Si les deux oxydes sont au minimum d'oxydation, ils feront la double décomposition pour former un oxyde intermédiaire et de l'eau :

$$2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Oxyde de nitryle. — Anhydride de potassium. — Oxyde de nitryle et de potassium.

2° Si l'oxyde négatif est avide d'oxygène et si l'oxyde positif peut en prendre pour former une base puissante, l'oxyde négatif passe à un degré supérieur d'oxydation et forme avec l'oxyde positif un oxyde intermédiaire dont le radical positif possède un équivalent en hydrogène moindre que celui de l'oxyde positif. Ainsi, l'oxyde de bisulfuryle, en présence de l'oxyde de ferricum, passe à l'état d'oxyde de sulfuryle et l'oxyde de ferricum est devenu oxyde de ferrosum :

$$2O^2\left\{\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right. + O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Fe^4\end{matrix}\right. + \frac{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{H,H}$$

Oxyde de ferricum. — Oxyde de sulfuryle et de ferrosum.

3° Si l'oxyde négatif peut perdre de l'oxygène et si l'oxyde positif peut en prendre, la réaction inverse a lieu, et il se forme encore un sel mais dont le radical positif possède un équivalent en hydrogène plus fort que celui de l'oxyde :

$$8O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right. = 6O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\2/3\ Fe\end{matrix}\right. + \frac{AzO^2,AzO^2}{4O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Oxyde de nitryle. — Oxyde de ferrosum. — Oxyde de nitryle et de ferricum. — Nitryle, plus eau.

PRÉPARATION DES OXYDES POSITIFS.

§ 518. On prépare les oxydes positifs par plusieurs procédés :

1° Par l'action directe do l'oxygène soit sur un métal comme le zinc, le cuivre, le plomb et le mercure ; soit sur un oxyde, tels que les oxydes de potassium, de sodium, de lithium, de zinc, de cuivre etc., pour les faire passer à un degré supérieur d'oxydation ; ou bien par l'action de l'oxygène sur un sulfure ou un arséniure.

2° En décomposant par le feu un oxyde qui renferme plus d'oxygène que celui qu'on veut obtenir.

3° En décomposant par la chaleur, soit un sel à radical d'oxyde négatif volatil, tels que les oxydes intermédiaires à radical carbonyle (il faut en excepter les sels qui ont pour radical positif le potassium, le sodium, le lithium); soit un sel dont le radical négatif est réductible par la chaleur en éléments gazéfiables.

4° Par l'action déplaçante, do la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque sur un sel dont le radical est moins électro-positif.

5° Par l'action de la chaux ou de la baryte sur les oxydes intermédiaires insolubles à radical négatif carbonyle.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES OXYDES POSITIFS.

§ 519. Les caractères distinctifs des oxydes positifs se réduisent le plus souvent à leurs propriétés physiques; cependant voici quelques réactions qui pourront servir à les caractériser.

Les oxydes positifs se dissolvent dans les oxydes négatifs sans dégagement de gaz, et sans qu'on puisse reconnaître dans la liqueur aucun autre oxyde négatif que celui employé.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur certains oxydes chauffés au rouge dans un tube, il se forme des gouttelettes d'eau non acide qui se condensent dans la partie froide du tube, et il reste le métal comme résidu.

Les oxydes dos métaux positifs des trois premières séries ne donnent pas cette réaction, mais les oxydes des métaux positifs des deux premières sont solubles dans l'eau et leur solution possède une réaction alcaline très-prononcée sur le papier de tournesol.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES OXYDES HYDRATÉS.

(DÉRIVÉS PRIMAIRES).

§ 520. Les oxydes hydratés se forment par l'action de l'eau sur les

oxydes anhydres. Leur formule générale est : $O\left\{\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right.$ ou $O\left\{\begin{matrix}M^2\\H\end{matrix}\right.$ ou $O^2\left\{\begin{matrix}M\\H^3\end{matrix}\right.$ ou $O^3\left\{\begin{matrix}M^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

Tous les oxydes hydratés, excepté ceux de potassium, de sodium, de lithium, de baryum et de strontium, sont décomposés à une température plus ou moins élevée, ils abandonnent leur eau pour se transformer en oxyde anhydre.

Les oxydes hydratés à radical ferrosum, manganosum et étain sont décomposés par la chaleur, une partie de l'eau se décompose en hydrogène qui se dégage et en oxygène qui se porte sur l'oxyde dont le radical prend un équivalent plus fort en hydrogène :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. = O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe^2\end{matrix}\right. + \frac{O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{H,H}$$

Oxyde de ferrosum et d'hydrogène. — Oxyde de ferricum. — Eau plus hydrogène.

Les oxydes hydratés se comportent comme les oxydes anhydres; ceux qui ont pour radical un des métaux des deux premières séries sont solubles dans l'eau.

On les obtient en précipitant un oxyde intermédiaire en solution par la potasse, la soude ou l'ammoniaque.

Les caractères distinctifs des oxydes hydratés sont les mêmes que ceux des oxydes anhydres. Lorsqu'ils sont décomposés par la chaleur, on peut les distinguer des oxydes anhydres en les chauffant dans un tube fermé, il va se condenser des goutelettes d'eau non acide dans la partie froide du tube.

Les oxydes hydratés des métaux des deux premières séries, qui sont solubles dans l'eau, possèdent une réaction alcaline.

I. — *DES OXYDES POSITIFS MONATOMIQUES.*

§ 521. Ces composés dérivent de une molécule d'eau, en remplaçant l'hydrogène par un radical positif; suivant que cette substitution porte sur tout l'hydrogène ou sur une partie seulement de l'hydrogène, on obtiendra :

Les *dérivés secondaires* ou *oxydes anhydres* ou *anhydrides*.

Les *dérivés primaires* ou *oxydes hydratés* ou *oxydes proprement dits*.

Les oxydes positifs monatomiques ont pour formule générale :

$$O\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. \;\ldots\; O\left\{\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad O\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right. \;\ldots\; O\left\{\begin{matrix}M^2\\H\end{matrix}\right.$$

Ce sont les bases les plus puissantes, ils font la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des oxydes intermédiaires.

Nous les diviserons en six séries:

A. — La *série potassique*.
B. — La *série barytique*.
C. — La *série ferrique*.
D. — La *série stannique*.
E. — La *série cuivrique*.
F. — La *série platinique*.

A. — SÉRIE POTASSIQUE.

§ 522. Cette série comprend les oxydes positifs qui ont pour radical positif les métaux positifs de la première série. On leur a donné le nom générique d'*alcalis*, et comme ils exercent une action destructive sur les tissus animaux on les a aussi appelés *alcalis caustiques*. Les oxydes de cette série sont solubles dans l'eau et leur solution possède une réaction alcaline très-prononcée, c'est-à-dire qu'elle ramène au bleu le papier de tournesol qui a été rougi par les oxydes négatifs.

L'oxyde d'ammonium $O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right.$ possède tous les caractères des alcalis, c'est pourquoi nous le rangerons aussi dans cette série.

Cette série sera donc divisée en sept groupes :

1° Le *groupe hydrique*.
2° Le *groupe potassique*.
3° Le *groupe sodique*.
4° Le *groupe lithique*.
5° Le *groupe rubidique*.
6° Le *groupe cœsique*.
7° Le *groupe ammonique*.

1°. — GROUPE HYDRIQUE.

§ 523. Le groupe hydrique comprend l'eau (voir § 300).

2° — GROUPE POTASSIQUE.

§ 524. Nous rangeons dans ce groupe les oxydes positifs qui sont formés par la substitution du radical potassium au radical hydrogène du type eau ; ils sont au nombre de deux :

L'oxyde de potassosum . . . $O\left\{\begin{matrix}K^2\\K^2\end{matrix}\right.$

L'oxyde de potassium: Dérivé secondaire . . . . . $O\begin{cases}K\\K\end{cases}$; Dérivé primaire . . . . . $O\begin{cases}K\\H\end{cases}$.

OXYDE DE POTASSOSUM $= O\begin{cases}K^2\\K^2\end{cases}$

§ 525. Il est connu sous le nom de *sous-oxyde de potassium*. Il se forme lorsqu'on abandonne du potassium au contact de l'air humide, ou lorsqu'on chauffe à 300° un mélange d'une partie de potassium et d'une partie d'oxyde de potassium. Il est rouge grisâtre à chaud et gris à froid.

Cet oxyde fait la double décomposition avec l'eau à la température ordinaire, il se forme de l'oxyde de potassium et il se dégage de l'hydrogène. Dans une première double décomposition, il se produit de l'oxyde de potassium et de l'hydrure de potassium :

$$2O\begin{cases}K^2\\K^2\end{cases} + 4O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 6O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2H,K.$$

Mais l'hydrure de potassium, en présence de 2 autres molécules d'eau, donne, par une seconde double décomposition, 2 molécules d'oxyde de potassium et 2 molécules d'hydrogène :

$$2H,K + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}K\\H\end{cases} + 2H,H.$$

L'oxyde de potassosum s'enflamme à une température de 25° à 30° en donnant un mélange d'oxyde de potassium et de trioxyde de potassium ($O\begin{cases}KO\\KO\end{cases}$). Si on le chauffe dans le vide, il abandonne du potassium pour devenir oxyde de potassium.

ANHYDRIDE DE POTASSIUM $= O\begin{cases}K\\K\end{cases}$

§ 526. On l'appelle encore *oxyde potassique, protoxyde de potassium*.

Composition. — Si on décompose l'eau par un poids connu de potassium et si on mesure la quantité d'hydrogène qui s'est dégagée, on pourra en déduire la quantité d'oxygène absorbée. On trouve ainsi que l'anhydride de potassium renferme :

Potassium.	83,05
Oxygène	16,95
	100,00

soit 2 atomes de potassium et 1 d'oxygène, sa formule sera donc : $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$.

Propriétés. — L'anhydride de potassium est un corps solide d'un blanc grisâtre, fusible à la chaleur rouge, volatil à une température plus élevée. Il est très-caustique, il attaque vivement les tissus animaux.

L'anhydride de potassium absorbe l'humidité de l'air pour se transformer en oxyde de potassium $O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$; l'action de l'air continuant, il en absorbe l'oxyde de carbonyle pour former de l'oxyde de carbonyle et de potassium.

§ 527. *Préparation.* — La préparation do l'anhydride de potassium présente de grandes difficultés, les procédés employés pour l'obtenir sont les suivants :

1° On brûle du potassium dans de l'oxygène en quantité strictement nécessaire pour le tranformer en anhydride de potassium.

2° On fond ensemble un certain poids d'oxyde hydraté avec un poids de potassium égal à celui qui se trouve dans l'oxyde de potassium hydraté.

L'hydrogène de l'oxyde hydraté s'échange contre un poids équivalent de potassium pour former, par une première double décomposition, de l'anhydride de potassium et de l'hydrure de potassium :

$$O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + K,K = O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + H,K.$$

Mais l'hydrure de potassium, en présence d'une autre molécule d'oxyde hydraté, donne, par une seconde double décomposition, de l'anhydride de potassium et un dégagement d'hydrogène :

$$H,K + O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. + H,H$$

3° On chauffe du trioxyde de potassium dans une capsule en argent, et on y ajoute un poids de potassium double de celui qui s'y trouve :

$$\underset{\text{Trioxyde.}}{2O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.} + 4K,K = 6O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$$

OXYDE DE POTASSIUM $= O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$

(DÉRIVÉ PRIMAIRE).

§ 528. On l'appelle communément *potasse caustique, hydrate de potasse, potasse.*

Propriétés. — L'oxyde de potassium est un corps solide qui cristallise en plaques blanches, translucides; sa densité est de 1,706. Il se fond vers 400°, et il se volatilise sans altération à la chaleur blanche. Il possède une saveur âcre, brûlante, il est très-caustique et il attaque vivement les tissus animaux, c'est cette propriété qui le fait employer en médecine comme pierre à cautère.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de potassium hydraté dans un courant d'oxygène sec, il se transforme en trioxyde et il se produit de l'eau :

$$2O\begin{cases}K\\H\end{cases} + O,O = O\begin{cases}KO\\KO\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}.$$

Le soufre décompose l'oxyde de potassium hydraté, en donnant des produits différents suivant la température : si elle n'excède pas 200°, on obtient un polysulfure et un oxy-sulfure de sulfuryle et de potassium. A une température plus élevée on obtient un polysulfure et de l'oxyde de sulfuryle et de potassium (§ 510).

Si l'on fait passer un courant de chlore sur de la potasse chauffée légèrement, il se produit du chlorure de potassium, de l'eau et un dégagement d'oxygène (§ 508). La potasse en solution dissout le cyanogène, la liqueur se colore d'abord en jaune, puis en brun et renferme alors : du cyanure de potassium, du cyanate de potasse, un sel brun (azulmate de potasse) et probablement aussi de l'oxalate de potasse.

Le phosphore le décompose aussi en donnant lieu à de l'oxyde de phosphorosum et de potassium et à un dégagement de phosphure d'hydrogène (§ 513).

L'hydrogène et l'azote n'ont pas d'action sur lui. Mais le carbone le décompose à l'aide de la chaleur, il se dégage du carbonyle et il reste du potassium (§ 512).

Un assez grand nombre de métaux positifs réduisent l'oxyde de potassium, tel est le fer ; on obtient du potassium et un oxyde du métal réducteur.

L'oxyde de potassium hydraté possède une grande affinité pour l'eau, il est très-déliquescent et absorbe l'humidité de l'air. Il se combine à l'eau avec dégagement de chaleur pour former deux nouveaux oxydes hydratés qui ont pour formules :

$$O^5\begin{cases}K^4\\H^6\end{cases} \quad \text{et} \quad O^3\begin{cases}K\\H^5\end{cases}$$

Ces composés perdent leur eau par la chaleur, pour redevenir oxyde $O\begin{cases}K\\H\end{cases}$, ce dernier ne peut perdre la dernière molécule d'eau pour se transformer en anhydride, à aucune température.

La potasse est soluble dans l'alcool.

L'oxyde de potassium fait la double décomposition, on pourrait presque dire avec tous les oxydes négatifs, pour former des oxydes intermédiaires.

L'oxyde de potassium agit sur un grand nombre de métaux positifs et notamment sur ceux qui, en se combinant avec l'oxygène, peuvent former un oxyde négatif, celui-ci fait la double décomposition avec l'oxyde de potassium pour former un oxyde intermédiaire. Cette oxydation se fait aux dépens de l'oxygène de l'eau et il se dégage de l'hydrogène. Ainsi :

L'oxyde de potassium dissout le zinc et le cadmium à l'aide de la chaleur; par une première double décomposition, on obtient de l'oxyde de zinc et de potassium et de l'hydrure de zinc :

$$O\begin{cases}K\\H\end{cases} + Zn,Zn = O\begin{cases}Zn\\K\end{cases} + H,Zn$$

Mais l'hydrure de zinc, en présence d'un autre molécule d'oxyde de potassium, forme une seconde molécule d'oxyde de zinc et de potassium et une molécule d'hydrogène :

$$H,Zn + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O\begin{cases}Zn\\K\end{cases} + H,H.$$

La potasse agit aussi sur l'étain, et produit, par deux doubles décompositions analogues, un dégagement d'hydrogène et un sel de métastannyle soluble. Le tantale n'est pas attaqué par la potasse en solution, mais par la fusion, il est oxydé lentement et il se forme aussi un sel de tantalyle avec dégagement d'hydrogène.

Le tungstène et le molybdène sont transformés par la potasse en sel de tungstyle et en sel de molybdyle, avec le molydène l'action est lente et il faut la fusion pour la produire. Avec ces deux métaux, il faut opérer au contact de l'air, ou faire usage d'un corps oxydant contenant de la potasse; alors la réaction est représentée par l'équation :

$$\frac{4\,O\begin{cases}K\\H\end{cases}}{30,0} + 2Tg,Tg = \frac{2\,O^2\begin{cases}Tg^2O^2\\K^2\end{cases}}{2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}}$$

Potasse, plus oxygène. — Tungstène. — Oxyde de tungstyle et de potassium, plus eau.

Les alcalis n'ont pas d'action sur le vadadium même à chaud.

L'oxyde de potassium hydraté n'attaque pas l'argent, c'est pourquoi on se sert de vase d'argent pour le fondre et évaporer sa solution. Il n'at-

taque pas non plus l'or, cependant lorsqu'on le chauffe à l'air avec de l'or, ce dernier s'oxyde et on obtient un sel d'or et de potassium.

Le platine est fortement attaqué par l'oxyde de potassium. Il l'est aussi fortement par un mélange de nitre et de potasse, ainsi que par l'oxyde de sulfuryle et de potassium. Il se produit un sel de potassium à radical négatif de platinicum.

L'osmium, l'iridium et le palladium sont oxydés, à l'aide de la chaleur, par la potasse, par le nitre et par l'oxyde de sulfuryle et de potassium.

L'oxyde de potassium oxyde aussi le rhodium ; l'oxyde de sulfuryle et de potassium acide le transforme en oxyde de sulfuryle, de potassium et de rhodium.

La potasse se dissout dans les oxydes négatifs sans effervescence. Elle se combine à la silice, c'est pourquoi on ne doit pas évaporer sa dissolution concentrée dans des vases de verre qui seraient attaqués par elle. Elle s'y combine même à froid, c'est au point que si l'on conserve sa dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, pour peu qu'il s'en trouve sur le goulot, le verre ne tarde pas à être attaqué et le bouchon se soude fortement au flacon. Les parois du vase sont préservées par le poli du verre. Pour éviter cet inconvénient, il faut enduire le bouchon d'un peu d'huile ou de suif.

§ 529. *Préparation.* — Pour préparer l'oxyde de potassium hydraté, on dissout 1 partie d'oxyde de carbonyle et de potassium dans 7 parties d'eau pure ; on laisse reposer la liqueur et on la décante. On fait bouillir cette dissolution dans un vase en fer ou en argent, puis on y ajoute de la chaux éteinte délayée dans l'eau, par petites portions à la fois pour ne pas arrêter l'ébullition. Il se produit de l'oxyde de carbonyle et de calcium qui se précipite et la potasse reste en solution :

$$O^2\begin{cases}CO\\K^2\end{cases} + 2O\begin{cases}Ca\\H\end{cases} = O^2\begin{cases}CO\\Ca^2\end{cases} + 2O\begin{cases}K\\H\end{cases}$$

Oxyde de carbonyle et de potassium.	Oxyde de calcium.	Oxyde de carbonyle et de calcium.

Pour s'assurer si l'on a ajouté assez de chaux, on prend une petite portion de la liqueur filtrée et on y verse un peu de chlorure d'hydrogène ; si la chaux est en quantité suffisante il ne doit pas se produire d'effervescence. Alors on filtre la liqueur, on l'évapore dans un vase en cuivre ou mieux en argent, et on obtient ce que l'on appelle la *potasse à la chaux* ; elle sert comme pierre à cautère.

Pour la purifier on la reprend par l'alcool qui ne dissout que l'oxyde de potassium et laisse indissoutes les matières étrangères, on filtre la

53

solution et on l'évapore à siccité. La potasse ainsi obtenue est nommée *potasse à l'alcool.*

Etat naturel. — On rencontre la potasse dans la nature ; aussi bien dans le règne minéral que dans le règne végétal. On la trouve dans certaines roches et notamment dans le mica et dans le feldspath ; les végétaux en renferment une assez grande quantité qui se retrouve dans leurs cendres desquelles on retire la potasse du commerce.

3°. — GROUPE SODIQUE.

§ 530. Ce groupe comprend deux oxydes positifs correspondant aux oxydes du groupe potassique, ce sont :

L'oxyde de sodosum	. . . .	$O\begin{cases}Na^2\\Na^2\end{cases}$
Oxyde de sodium	Dérivé secondaire.	$O\begin{cases}Na\\Na\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Na\\H\end{cases}$

OXYDE DE SODOSUM, $= O\begin{cases}Na^2\\Na^2\end{cases}$

§ 531. On l'obtient en chauffant du sodium dans la quantité d'oxygène strictement nécessaire pour la combinaison. On l'appelle encore sous-oxyde de sodium.

ANHYDRIDE DE SODIUM $= O\begin{cases}Na\\Na\end{cases}$

(DÉRIVÉ SECONDAIRE).

§ 532. Il ressemble à l'oxyde de potassinm par ses propriétés, seulement il est moins fusible et moins volatil. On le prépare de la même manière.

OXYDE DE SODIUM HYDRATÉ $= O\begin{cases}Na\\H\end{cases}$

(DÉRIVÉ PRIMAIRE).

§ 533. On l'appelle encore soude caustique, protoxyde de sodium hydraté, hydrate de soude.

Il ressemble par ses propriétés à l'oxyde de potassium hydraté. C'est

un corps solide, blanc, fusible à la chaleur rouge, volatil au rouge blanc ; il est très-caustique. Sa densité est de 1,336. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. On ne peut lui enlever son eau par la chaleur. Il diffère de l'oxyde de potassium hydraté en ce que, par l'absorption de l'oxyde de carbonyle de l'air, l'oxyde de sodium passe à l'état d'oxyde de carbonyle et de sodium efflorescent et qui tombe en poussière ; tandis que l'oxyde de potassium, dans les mêmes circonstances, donne de l'oxyde de carbonyle et de potassium très-déliquescent.

On le prépare comme l'oxyde de potassium hydraté en décomposant l'oxyde de carbonyle et de sodium par la chaux ; on obtient ainsi la soude à la chaux. En purifiant celle-ci par l'alcool, on obtient la soude à l'alcool.

4°. — GROUPE LITHIQUE.

§ 534. Ce groupe ne contient qu'un oxyde, c'est :

L'oxyde de lithium	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Li\\H\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire. . . .	$O\left\{\begin{matrix}Li\\Li\end{matrix}\right.$

OXYDE DE LITHIUM $= O\left\{\begin{matrix}Li\\H\end{matrix}\right.$

§ 535. *Synonymie.* — Lithine.

On la trouve dans la nature, dans la tourmaline, le pétalite et la triphane. On la rencontre aussi dans la *lépidolithe* de laquelle on l'extrait, d'après M. Troost, en fondant dans un fourneau à vent un mélange de :

Lépidolithe pulvérisée	10	parties.
Oxyde de carbonyle et de baryum	10	id.
Oxyde de sulfuryle et de baryum.	5	id.
Oxyde de sulfuryle et de potassium	3	id.

Le mélange se fond, et on obtient ainsi de l'oxyde de sulfuryle et de lithium duquel on retire l'oxyde de lithium en le décomposant par l'oxyde de baryum.

Il a une saveur caustique, une réaction très-alcaline, il n'attire pas l'humidité de l'air ; il est très-peu soluble dans l'eau. La lithine attaque très-facilement le platine ; lorsqu'on la chauffe sur une plaque de ce métal, elle l'oxyde et lui communique une teinte brune foncée, aussi sa fusion doit-elle se faire dans un creuset en argent.

ANHYDRIDE DE LITHIUM $= O\begin{cases} Li \\ Li \end{cases}$

§ 536. On peut obtenir l'anhydride de lithium en chauffant le métal dans un courant d'oxygène sec, ou bien en maintenant pendant longtemps à la chaleur rouge, dans un creuset d'argent, de l'oxyde de nitryle et de lithium.

L'anhydride de lithium est blanc et possède une cassure cristalline. Il se dissout dans l'eau avec un faible dégagement de chaleur, et la dissolution est très-caustique. Contrairement à l'oxyde hydraté, il n'attaque pas le platine, même à la température voisine de sa fusion.

5°. — GROUPE RUBIDIQUE.

§ 537. Ce groupe comprend un oxyde analogue à l'oxyde de potassium c'est :

L'oxyde de rubidium hydraté $= O\begin{cases} Rb \\ H \end{cases}$

Ce composé se prépare par la décomposition do l'oxyde de sulfuryle et de rubidium par l'eau de baryte ; on opère à chaud, afin de ne pas laisser intervenir l'action de l'air et d'apercevoir plus aisément le point de saturation. La dissolution d'oxyde de rubidium, évaporée rapidement dans un vase en argent, laisse une masse poreuse, d'un blanc un peu grisâtre, qui entre en fusion tranquille à une température un peu en dessous du rouge, sans perdre son eau d'hydratation. Par le refroidissement, on obtient une masse cassante, un peu grenue, mais non cristalline. Cet oxyde hydraté est facilement volatil ; il donne avec l'eau une solution fortement alcaline, qui corrode la peau.

Exposé à l'air, il est déliquescent et se transforme en sel de carbonyle acide de rubidium.

Cet oxyde ne peut être fondu dans des vases en platine ; il se comporte, sous ce rapport, comme la potasse et la soude, et ne reste nullement en arrière pour tout ce qui concerne l'alcalanité. $0^{gr},72$ de cet oxyde donnent $0^{gr},9285$ de sel de sulfuryle, ce qui conduit à la composition :

Rubidium	91,21
Oxygène	8,79
	100,00

6°. — GROUPE CÆSIQUE.

§ 538. Ce groupe contient encore un oxyde hydraté analogue au précédent, c'est :

L'oxyde de cœsium hydraté $= O\left\{\begin{matrix}Cs\\H\end{matrix}\right.$.

On le prépare de la même manière que l'oxyde de rubidium ; il ne peut perdre son eau par la chaleur.

Cet oxyde est très-déliquescent, se dissout dans l'eau avec un fort dégagement de chaleur, et est au moins aussi caustique que les oxydes de potassium et de rubidium : il est soluble dans l'alcool et est complètement volatil au chalumeau.

7°. — GROUPE AMMONIQUE.

§ 539. Ce groupe comprend un seul oxyde connu généralement sous le nom d'*ammoniaque*, et que nous appellerons *oxyde d'ammonium*.

$$\text{OXYDE D'AMMONIUM} = O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$$

§ 540. *Composition.* — Pour déterminer la composition de l'ammoniaque, on introduit un certain volume de ce gaz bien désséché dans l'eudiomètre avec une quantité d'oxygène supérieure à celle qui est nécessaire pour former de l'eau avec l'hydrogène de l'ammoniaque ; puis on fait passer une étincelle électrique dans le mélange.

Supposons que l'on ait introduit dans l'eudiomètre 50 volumes d'ammoniaque et 50 volumes d'oxygène. Après la décomposition, on trouve qu'il reste un volume de gaz égal à 37,5, c'est de l'azote mélangé à l'excès d'oxygène. On introduit dans ce mélange un morceau de phosphore pour absorber l'oxygène ; et après l'absorption on trouve qu'il reste 25 volumes d'azote. Ce dernier était donc mélangé à un volume d'oxygène égal à $37,5 - 25 = 12,5$.

La quantité d'oxygène qui s'est combinée à l'hydrogène pour former de l'eau a donc été $50 - 12,5 = 37,5$. Comme l'eau est composée de 1 volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène, la quantité de ce dernier absorbée par l'oxygène est donc $2 \cdot 37,5 = 75$.

On en déduit que 50 volumes d'ammoniaque sont formés par 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote. Ou bien 1 volume d'azote se combine à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'ammoniaque. Or :

1 volume d'azote pèse	0,9720
3 volumes d'hydrogène pèsent . . .	0,2076
	1,1796

Pour avoir la composition en centième on posera les proportions :

$$1,1796 : 0,9720 = 100 : x$$
$$x = 82,41$$
$$1,1796 : 0,2076 = 100 : y$$
$$y = 17,59$$

Donc 100 parties d'ammoniaque contiennent :

Azote	82,41
Hydrogène.	17,59
	100,00

Cela correspond à 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène ; sa formule sera donc :

$$AzH^3 \text{ ou } Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

L'ammoniaque ainsi représenté est le gaz anhydre ou azoture d'hydrogène, ce n'est pas lui qui fait la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des oxydes intermédiaires.

L'ammoniaque est une véritable base qui se comporte tout à fait comme les oxydes de potassium et de sodium, elle est très-caustique et posséde une réaction alcaline très-prononcée.

On en a déduit que l'ammoniaque, susceptible de faire la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels, n'était pas l'azoture d'hydrogène, mais un oxyde d'un radical tout particulier, non isolé jusqu'à ce jour.

Il nous sera bien aisé de déterminer la composition de ce radical. On sait que, par l'action du chlore sur un métal positif, on obtient un chlorure ; et que par l'action du chlorure d'hydrogène sur un oxyde positif, il se forme un chlorure et de l'eau :

$$2\,Cl,H + O\begin{cases}M\\M\end{cases} = 2\,Cl,M + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'hydrogène sur de l'ammoniaque, il se produit aussi du chlorure d'ammoniaque, mais sans formation d'eau, l'hydrogène du chlorure d'hydrogène s'est donc ajouté à l'hydrogène de l'ammoniaque et le composé obtenu aurait pour formule brute :

$$AzH^3,ClH$$

Mais ce chlorure se comporte tout-à-fait comme les chlorures de potassium et de sodium, et si on les compare à ces derniers, qui ont pour formules Cl,K et Cl,Na ; on doit représenter le chlorure d'ammoniaque par la formule :

$$Cl,AzH^4$$

Le radical de l'ammoniaque serait donc représenté par AzH^4 et on lui

a donné le nom d'ammonium. L'ammoniaque qui, comme les oxydes de potassium et de sodium, fait la double décomposition avec les oxydes négatifs, serait donc de l'oxyde d'ammonium $O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$.

Un autre fait vient encore à l'appui de cette théorie. Lorsqu'on sature une dissolution d'ammoniaque par de l'oxyde de sulfuryle, on obtient, par l'évaporation, un sel qui a pour formule brute $Az^2H^6O^3S + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, et qui cristallise comme l'oxyde de sulfuryle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right.$. Or, on ne peut éliminer la molécule d'eau contenue dans ce sel sans le décomposer. Tous les sels ammoniacaux renferment une molécule d'eau nécessaire à leur constitution.

En comparant le sel formé par l'action de l'oxyde de sulfuryle sur l'ammoniaque, avec l'oxyde de sulfuryle et de potassium qui lui est isomorphe, on l'écrira par une formule analogue :

$$SO^4Az^2H^8 = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\2\,AzH^4\end{matrix}\right.$$

c'est-à-dire que nous le considérons encore comme de l'oxyde de sulfuryle et du radical ammonium.

Le gaz ammoniaque se combine cependant aux oxydes négatifs anhydres, mais les composés qui en résultent ne se comportent pas comme de véritables sels, ce sont des composés organiques auxquels on a donné le nom d'*amides*. Ils diffèrent des sels ammoniacaux par une ou plusieurs molécules d'eau; et on peut, en les hydratant, les transformer en sels ammoniacaux correspondant.

§ 541. *Circonstances dans lesquelles se forme l'ammoniaque.* = L'azote et l'hydrogène ne se combinent pas directement, cependant lorsqu'on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange des deux gaz, on obtient des petites quantités d'ammoniaque. Mais chaque fois, que l'azote et l'hydrogène se rencontreront au sortir d'une combinaison, ils se combineront. L'ammoniaque se produit :

1° Chaque fois qu'une matière organique azotée, comme les fruits, la chaire musculaire, etc. est en putréfaction, ou lorsqu'on chauffe une telle substance avec de la potasse ou de la soude.

2° Par l'action de l'air humide sur le fer.

Nous avons vu que, dans cette circonstance, l'eau est décomposée en oxygène qui se porte sur le fer, et en hydrogène. Ce dernier, sortant d'une combinaison, se combine avec l'azote de l'air pour former de l'ammoniaque (§ 166).

3° Par l'action de l'oxyde de nitryle étendu d'eau sur certains métaux positifs et surtout le zinc, l'étain et le fer. (Voir § 348).

4° Les urines dégagent de l'ammoniaque.

§ 542. *Propriétés physiques.* — L'ammoniaquo est un gaz incolore qui n'est pas permanent, par le froid et la pression il se liquéfie en un liquide incolore, très-volatil, d'une densité d'environ 0,76, qui bout à une température inférieure à 0°; un froid de — 40° à la pression ordinaire ou une pression de 6 1/2 atmosphères à la température de 10° produit ce résultat.

On peut préparer facilement l'ammoniaque liquide en faisant absorber le gaz par du chlorure d'argent sec, qui peut en prendre 320 fois son volume à la température ordinaire et qui l'abandonne complètement au-dessous de 40°. Si donc on introduit ce chlorure dans un tube (fig. 81) qu'on ferme à la lampe, et si on chauffe la branche *a* qui contient le chlorure, le gaz ammoniaque, se trouvant emprisonné, va se liquéfier dans l'autre branche *b* que l'on a soin de refroidir avec de la glace.

Faraday est même parvenu à solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'oxyde de carbonyle solide et d'éther. Il a obtenu ainsi des cristaux limpides, blancs, d'une odeur faible, fusibles à — 75°; et dont la vapeur possède une tension très-faible.

Le tableau suivant, dressé par Faraday, indique les tensions de la vapeur d'ammoniaque entre — 17,8 et + 29, 5 degrés.

Températures en degrés centigrades.	Atmosphères.	Températures en degrés centigrades.	Atmosphères.	Températures en degrés centigrades.	Atmosphères.
— 17,8	2,48	5,0	5,10	16,5	7,00
— 17,5	2,50	6,6	5,36	18,6	7,50
— 12,6	3,00	7,2	5,45	19,4	7,60
— 7,7	3,50	7,7	5,50	20,8	8,00
— 5,0	3,72	9,5	5,83	22,8	8,50
— 3,4	4,00	10,9	6,00	24,9	9,00
— 3,3	4,04	11,5	6,10	26,6	9,50
0,0	4,44	12,8	6,38	28,4	10,00
0,5	4,50	13,6	6,50	29,5	10,30
4,2	5,00	15,5	6,90		

L'ammoniaque n'entretient ni la respiration ni la combustion ; une bougie allumée s'y éteint, après avoir cependant jeté une grande flamme jaunâtre due à la decomposition d'une petite quantité d'ammoniaque qui brûle avec elle.

Sa densité est de 0,591 ; 1 litre de ce gaz pèse 0,768 grammes.

L'ammoniaque est très-soluble dans l'eau, celle-ci en dissout 670 fois son volume ; la densité de cette solution est inférieure à celle de l'eau, au minimum elle est de 0,87 ; la dissolution perd le gaz petit à petit et à 60° elle le perd complètement. L'absorption de l'ammoniaque par l'eau a lieu instantanément ; ainsi, si l'on recueille une cloche de gaz ammoniaque sur la cuve à mercure et si on la transporte sur la cuve à eau, le gaz est absorbé immédiatement, l'eau remplit la cloche et vient en frapper le haut avec une telle violence que souvent la cloche se brise. Un morceau de glace se fond dans l'ammoniaque, il absorbe le gaz en produisant du froid. Nous avons vu (§ 135) que le charbon de bois absorbe aussi l'ammoniaque. Si l'on refroidit lentement une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il se forme des aiguilles brillantes, cristallines, qui sont probablement des cristaux d'oxyde d'ammonium hydraté correspondant aux autres alcalis fixes, et dont la formule serait $O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$. Une dissolution d'ammoniaque, d'une densité de 0,91, bout à 45°, mais la température d'ébullition augmente à mesure que l'eau perd du gaz.

L'ammoniaque est décomposé par la chaleur rouge vif, si l'on fait passer le gaz à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se dédouble en azote et hydrogène. L'étincelle électrique le décompose aussi, mais il faut pour cela une série d'étincelles électriques.

Propriétés organo-leptiques. — L'ammoniaque possède une odeur particulière, très-forte, pénétrante, qui excite le larmoiement.

§ 543. *Propriétés chimiques.* — L'oxygène et l'air décomposent l'ammoniaque mais à une température élevée et il se produit de l'eau et de l'azote. Si l'on fait arriver un jet de gaz ammoniaque par un tube effilé, dans de l'oxygène, il s'enflamme à l'approche d'un corps en combustion et il continue à brûler avec une flamme jaune ; il se produit de l'eau et de l'azote. Il en est de même si l'on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange d'ammoniaque et d'oxygène. L'ammoniaque est d'abord décomposé par la chaleur ou l'électricité en azote et hydrogène ; ce dernier se combine ensuite à l'oxygène pour former de l'eau. Sous l'influence de la mousse de platine chauffée légèrement, un mélange d'ammoniaque et d'oxygène donne lieu à de l'oxyde de nitryle :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 2O,O = O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Le soufre le décompose aussi à une haute température, en donnant du sulfure d'ammonium et de l'azote :

$$10\,Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 3\,S,S = 6\,S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right. + 2\,Az,Az$$

Ammoniaque. — Soufre. — Sulfure d'ammonium hydraté. — Azote.

Le chlore agit d'une manière très-énergique sur l'ammoniaque gazeux. Chaque bulle de chlore produit, dans le gaz ammoniaque, un phénomène lumineux ; il se forme du chlorure d'ammonium et de l'azote (voir § 141, préparation de l'azote).

Le chlore décompose aussi l'ammoniaque en dissolution, mais l'action n'est pas aussi vive, et ne donne pas lieu au dégagement de lumière.

Le brôme agit de la même manière que le chlore.

A l'aide de la chaleur, l'iode décompose l'ammoniaque, en donnant de l'azote et de l'iodure d'hydrogène. Dans une première double décomposition, on obtient :

$$3\,Io,Io + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 3\,Io,H + Az\left\{\begin{matrix}Io\\Io\\Io\end{matrix}\right.$$

Iode. — Ammoniaque. — Iodure d'hydrogène. — Azoture d'iode.

Mais l'azoture d'iode, en présence d'une autre molécule d'ammoniaque, donne lieu à la seconde double décomposition suivante :

$$Az\left\{\begin{matrix}Io\\Io\\Io\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 3\,Io,H + Az,Az$$

D'après M. Colin, si l'on fait passer un courant d'ammoniaque sur de l'iode, on obtient de l'iodure d'ammonium et de l'azoture d'iode :

$$3\,Io,Io + 4\,Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 3\,Io,AzH^4 + Az\left\{\begin{matrix}Io\\Io\\Io\end{matrix}\right.$$

Iodure d'ammonium. — Azoture d'iode.

Si l'on fait passer un courant de cyanogène dans de l'ammoniaque liquide, on obtient une matière brune et les substances qui se produisent par la dissolution aqueuse du cyanogène (§ 115).

A la température rouge, l'ammoniaque est décomposé par le carbone et il se produit de l'hydrogène et du cyanure d'ammonium. L'ammoniaque est d'abord décomposé en ses éléments azote et hydrogène. L'azote à l'état naissant donne, avec le carbone, du cyanogène qui forme, avec l'hydrogène, du cyanure d'hydrogène. Ce dernier se combine à l'ammoniaque pour donner du cyanure d'ammonium CAz,AzH^4 ; il se

dégage en même temps un peu d'azote. Ces quatre réactions successives sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Azote.}}{Az,Az} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3H,H}$$

$$\underset{\text{Azote.}}{Az,Az} + \underset{\text{Carbone.}}{C,C} = \underset{\text{Cyanogène.}}{CAz,CAz}$$

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{CAz,CAz} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H,H} = \underset{\text{Cyanure d'hydrogène.}}{2\,CAz,H}$$

$$\underset{\text{Cyanure d'hydrogène.}}{2CAz,H} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Cyanure d'ammonium.}}{2CAz,AzH^4}$$

L'ammoniaque est aussi décomposé par un certain nombre de métaux positifs.

D'après Guay-Lussac et Thenard, en chauffant dans une cloche courbe du gaz ammoniaque sec avec du potassium ou du sodium chauffé légèrement, il se produit des composés de ces métaux nommés amidures qui ont pour formule $Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right.$ et $Az\left\{\begin{matrix}Na\\H\\H\end{matrix}\right.$ et il se dégage de l'hydrogène. Par une première double décomposition, il se produit un azoture et un hydrure :

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + K,K = Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right. + H,K$$

En présence d'un autre molécule d'ammoniaque, l'hydrure donne, dans une seconde double décomposition, une seconde molécule d'azoture et de l'hydrogène :

$$H,K + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right. + H,H$$

Sous l'influence d'une plus forte chaleur, l'amidure se dédouble en azoture et ammoniaque :

$$3Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right. + 3Az\left\{\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right. = \underset{\text{Azoture.}}{2Az\left\{\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right.} + 4Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Enfin à une température encore plus élevée, l'azoture se dédouble encore en métal et azote :

$$Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases} + Az\begin{cases}K\\K\\K\end{cases} = 3K,K + Az,Az$$

La même réaction se produit avec le fer et le cuivre, si l'on opère au rouge naissant ; mais, à une température plus élevée, les azotures de ces métaux sont décomposés en métal et azote. Ce gaz est aussi décomposé par l'argent, l'or et le platine, et on obtient toujours le métal et de l'azote.

L'ammoniaque liquide réagit aussi sur certains oxydes positifs comme la potasse et la soude. Il dissout le zinc et le cadmium à l'aide de la chaleur en donnant lieu à de l'oxyde de zinc et d'ammonium $O\begin{cases}Zn\\AzH^4\end{cases}$.

L'ammoniaque dissout le cuivre sous l'influence de l'air, il produit de l'oxyde de cupricum qui se dissout dans l'ammoniaque et le colore en bleu.

Un mélange de 4 parties d'ammoniaque et de 5 parties de binitryle gazeux peut être enflammé par l'étincelle électrique, et brûle avec détonation (§ 269).

Lorsqu'on mêle de l'ammoniaque avec de l'oxyde de carbonyle, ces deux gaz se condensent en un précipité blanc d'oxyde de carbonyle et d'ammonium.

L'ammoniaque dissout aussi plusieurs oxydes positifs, tels que les oxydes de cuivre, de zinc, etc.

Lorsqu'on approche d'un flacon d'ammoniaque une baguette trempée dans du chlorure d'hydrogène, il se produit des vapeurs blanches abondantes de chlorure d'ammonium.

§ 544. *Préparation.* — Pour préparer le gaz ammoniaque, on chauffe dans une cornue en grès, à une température de 100° à 120°, un mélange à poids égaux de chlorure d'ammonium (sel ammoniac) et de chaux vive pulvérisée. On recueille le gaz sur la cuve à mercure :

$$2Cl,AzH^4 + O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases} = 2Cl,Ca + O\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases}$$

Chlorure d'ammonium. — Oxyde de calcium. — Chlorure de calcium.

Si l'on veut obtenir l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, on remplace la chaux vive par de la chaux éteinte et on se sert de l'appareil de Woolf (voir § 104). On prend un poids d'eau égal à celui du chlorure d'ammonium et on fait plonger le tube de dégagement jusqu'au fond du liquide, parce que la dissolution d'ammoniaque est plus légère que l'eau pure et la solution est plus concentrée à la partie supérieure qu'au fond du flacon.

B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 545. Nous subdivisons cette série en quatre groupes, savoir :
1° Le *groupe barytique.*
2° Le *groupe strontique.*
3° Le *groupe calcique.*
4° Le *groupe magnésique.*

Les oxydes de cette série sont aussi appelés *terres alcalines*, et les métaux positifs qui y correspondent *métaux alcalins terreux*. Ils possèdent aussi une réaction alcaline sur la teinture de tournesol.

1° — GROUPE BARYTIQUE.

§ 546. Le groupe barytique ne renferme qu'un oxyde positif qui est :

$$\text{L'oxyde de baryum}\left\{\begin{array}{ll}\text{Dérivé secondaire} \ldots\ldots & O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.\\ \text{Dérivé primaire} \ldots\ldots & O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right.\end{array}\right.$$

ANHYDRIDE DE BARYUM $= O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$

§ 547. On l'appelle communément *baryte.*

Composition. — L'oxydation du baryum a donné pour la composition de son anhydride :

Baryum.	89,57
Oxygène	10,43
	100,00

ou 1 atome d'oxygène et 2 atomes de baryum.

Propriétés. — L'anhydride de baryum est un corps spongieux, blanc grisâtre, d'une densité égale à 4. La barite est infusible aux feux de nos forges, mais elle se ramollit au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. C'est un poison violent, elle est très-caustique. L'anhydride de baryum possède une grande affinité pour l'eau, il s'y combine avec un dégagement de chaleur telle qu'une partie de l'eau se vaporise ; lorsqu'on le mélange avec 1/9 d'eau, il y a même incandescence. L'oxyde hydraté ne peut plus perdre son eau par la chaleur. L'eau en dissout 1/10 de son poids à 100°, à la température ordinaire elle n'en dissout plus que 1/20. L'anhydride de baryum absorbe l'humidité de l'air, puis l'oxyde de carbonyle pour former de l'oxyde de carbonyle et de baryum.

Le chlore décompose l'anhydride de baryum comme la potasse, il se forme du chlorure de baryum et il se dégage de l'oxygène.

Le soufre le décompose aussi à l'aide de la chaleur, et suivant la température on obtient un sel de sulfuryle ou un sel d'oxy-sulfure de sulfuryle et du sulfure de baryum vert.

Si l'on fait passer de la vapeur de phosphore sur de la baryte chauffée au rouge, il se produit de l'oxyde de phosphoryle et de baryum et du phosphure de baryum.

Le baryte est décomposée par le potassium et le sodium à l'aide de la chaleur. On a mis à profit cette propriété pour préparer le baryum; on met, dans un tube en fer ouvert aux deux bouts, deux petites nacelles de platine, l'une contenant de la baryte et l'autre du sodium. Lorsque le tube est chauffé au rouge, on y fait passer un courant de gaz inerte, tel que de l'hydrogène, pour entraîner la vapeur de sodium. Ce dernier prend l'oxygène et met le baryum en liberté. Comme le baryum est toujours mélangé avec de la baryte non décomposée, on traite le résidu de la nacelle par le mercure pour produire un amalgame; on en sépare le mercure par la distillation dans un courant de gaz hydrogène.

L'oxyde de sulfuryle possède une grande affinité pour la baryte, il s'y combine avec dégagement de chaleur, et même de lumière.

Préparation.— On peut préparer l'anhydride de baryum par plusieurs procédés :

1° En calcinant aux feux de nos forges l'oxyde de carbonyle et de baryum naturel; mais comme le creuset est toujours plus ou moins attaqué, la baryte ainsi préparée n'est pas pure. On facilite cette décomposition en mélangeant un peu de charbon au sel de carbonyle.

2° On mélange l'oxyde de sulfuryle et de baryum avec 1/10 de son poids de charbon de bois en poudre fine, on y ajoute de l'huile pour en faire une pâte que l'on chauffe dans un creuset de terre à une température intense. On reprend la masse par l'eau bouillante qui dissout le sulfure de baryum formé. On filtre la liqueur, puis on y ajoute par petites portions de l'oxyde de nitryle qui décompose le sulfure de baryum, il se dégage du sulfure d'hydrogène et il se produit de l'oxyde de nitryle et de baryum soluble. On évapore et on calcine au rouge le sel de nitryle obtenu, dans un creuset de porcelaine; il reste dans le creuset de l'anhydride de baryum.

3° On peut encore préparer l'oxyde de nitryle et de baryum en dissolvant l'oxyde de carbonyle et de baryum dans l'oxyde de nitryle et évaporant la liqueur.

OXYDE DE BARYUM, $= O\begin{cases}Ba\\H\end{cases}$

(DÉRIVÉ PRIMAIRE).

§ 548. Lorsqu'on traite par l'eau bouillante l'anhydride de baryum, il se dépose par refroidissement de l'oxyde de baryum hydraté qui a pour formule $O^{11}\begin{cases}Ba^2\\H^{20}\end{cases}$; lorsqu'on le chauffe, il se fond et perd de l'eau pour se transformer en oxyde hydraté $O\begin{cases}Ba\\H\end{cases}$, lequel ne peut abandonner le restant de son eau même aux plus hautes températures.

L'oxyde de baryum ainsi obtenu se présente sous forme de lames ou de cristaux prismatiques blancs, d'une saveur amère, très-vénéneux, qui fondent à la chaleur rouge, mais qui ne sont pas volatils.

L'oxyde de baryum est soluble dans l'eau, il faut 20 parties d'eau froide ou 2 parties d'eau bouillante pour en dissoudre 1 partie. Cette solution est appelée *eau de baryte*, elle s'altère à l'air, elle en absorbe l'oxyde de carbonyle et il se précipite de l'oxyde de carbonyle et de baryum. L'oxyde de baryum est soluble dans 150 à 200 parties d'alcool bouillant.

2°. — GROUPE STRONTIQUE.

§ 549. Nous rangeons dans ce groupe un oxyde analogue à l'oxyde de baryum, et qui en a toutes les propriétés, c'est :

L'oxyde de strontium { Dérivé secondaire. . . . . $O\begin{cases}Sr\\Sr\end{cases}$; Dérivé primaire . . . . . $O\begin{cases}Sr\\H\end{cases}$

Il renferme :

Strontium	84,57
Oxygène	15,43
	100,00

Cet anhydride, connu sous le nom de *strontiane*, se prépare comme l'anhydride de baryum, en calcinant soit l'oxyde de carbonyle et de strontium, soit l'oxyde de nitryle et de strontium.

C'est une matière spongieuse, grisâtre, infusible, qui, comme la baryte, absorbe rapidement l'humidité et l'oxyde de carbonyle de l'air. L'anhydride de strontium se combine aussi à l'eau avec dégagement de chaleur, pour former un oxyde hydraté qui, après calcination, retient

encore de l'eau qu'on ne peut lui enlever par la chaleur, et qui a pour formule $O\begin{cases}Sr\\H\end{cases}$. La strontiane est plus légère que la baryte.

L'oxyde hydraté fond à une température élevée. L'eau bouillante dissout 1/20 de son poids de strontiane, et 1/40 à la température ordinaire. Si l'on abandonne au refroidissement une dissolution saturée à 100°, elle dépose des cristaux qui ont pour formule $O^9\begin{cases}Sr^2\\H^{16}\end{cases}$. Cet oxyde hydraté perd 7 molécules d'eau sous l'influence de la chaleur pour devenir $O\begin{cases}Sr\\H\end{cases}$. La strontiane est infusible au chalumeau, mais elle y produit une lumière tellement vive que l'œil peut à peine la supporter.

La strontiane n'est pas décomposée par le potassium et le sodium.

3°. — GROUPE CALCIQUE.

§ 550. Ce groupe renferme un oxyde très-employé dans l'industrie où on le connait sous le nom de *chaux*, c'est :

L'oxyde de calcium	Dérivé secondaire. . . .	$O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Ca\\H\end{cases}$

ANHYDRIDE DE CALCIUM $= O\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases}$

§ 551. Il est composé de :

Calcium	71,43
Oxygène.	28,57
	100,00

Il ressemble à la baryte et à la strontiane par ses propriétés.

Propriétés. — La chaux est un corps solide, blanc, amorphe; elle est infusible à la plus haute température de nos fourneaux, mais elle se ramollit au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Sa densité est de 2,3. La chaux est très-caustique, elle désorganise les tissus animaux, elle a un gout urineux, elle est très-vénéneuse.

La chaux possède une grande affinité pour l'eau. En présence de celle-ci, elle se fendille, elle siffle, elle augmente de volume, on dit alors qu'elle foisonne ; la chaleur dégagée par la combinaison est assez forte pour vaporiser une partie de l'eau et pour enflammer la poudre. Lorsque

l'eau est en quantité suffisante, elle tombe en poussière et donne ce qu'on appelle la *chaux éteinte*, c'est l'oxyde de calcium hydraté $O\left\{\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right.$, on ne peut plus lui enlever cette eau par la calcination. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, l'oxyde hydraté s'y dissout et en filtrant la liqueur on obtient ce que l'on appelle un *lait de chaux*. Cette solution possède une réaction fortement alcaline, elle s'altère au contact de l'air, elle en absorbe l'oxyde de carbonyle pour former de l'oxyde de carbonyle et de calcium qui se précipite. C'est pourquoi, dans les laboratoires, afin d'avoir toujours de l'eau saturée de chaux, on place un excès de chaux dans le flacon; lorsqu'on veut s'en servir on agite la liqueur pour saturer l'eau et on laisse déposer l'excès de chaux; le flacon doit être maintenu bien bouché.

La chaux, exposée à l'air, en absorbe l'eau et l'oxyde de carbonyle et ne tarde pas à tomber en poussière, on dit alors qu'elle se *délite*. La chaux délitée est une combinaison d'oxyde de carbonyle et de calcium et d'oxyde de calcium hydraté, sur laquelle l'oxyde de carbonyle de l'air n'a plus d'action, ce composé est représenté par $O^4\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^4\\H^2\end{matrix}\right.$. La chaux éteinte possède la propriété de former, au contact de l'air, une combinaison analogue qui acquiert une grande dureté, c'est cette propriété qui fait employer la chaux pour la fabrication des mortiers.

La chaux est moins soluble à chaud qu'à froid, à 15° l'eau en dissout 1/778 de son poids tandis qu'à 100° elle n'en dissout plus que 1/1270 ; aussi un lait de chaux se trouble-t-il lorsqu'on le chauffe.

Si l'on soumet une dissolution de chaux dans l'eau, à une évaporation lente dans le vide au dessus de l'oxyde de sulfuryle, il se dépose des cristaux d'oxyde hydraté sous la forme d'hexaèdres réguliers.

La chaux possède beaucoup d'affinité pour la silice, elle la précipite de sa dissolution dans la potasse.

L'oxyde de calcium n'a pu être réduit par le potassium et le sodium, comme la baryte.

§ 552. *Préparation.* — Dans les laboratoires, on prépare la chaux en calcinant le marbre blanc (oxyde de carbonyle et de calcium) dans un creuset, il se dégage de l'anhydride de carbonyle et il reste de la chaux.

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Ca^2\end{matrix}\right. = 2O,CO + 2O\left\{\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right.$$

Dans les arts, on emploie les pierres calcaires que l'on calcine dans des fours à cuve.

7°. — GROUPE MAGNÉSIQUE.

§ 553 L'oxyde de magnésium que contient ce groupe a pour formule :

Oxyde de magnésium { Dérivé secondaire . . . . . $O\begin{cases}Mg\\Mg\end{cases}$
Dérivé primaire . . . . . $O\begin{cases}Mg\\H\end{cases}$ }

ANHYDRIDE DE MAGNÉSIUM $= O\begin{cases}Mg\\Mg\end{cases}$

§ 554. On l'appelle communément *magnésie*.

La composition de l'anhydride de magnésium, déterminée par l'oxydation du magnésium, a été trouvée :

Magnésium	60,21
Oxygène.	39,79
	100,00

ce qui correspond à 1 atome ou 16 d'oxygène et 2 atomes ou 24,20 de magnésium.

Propriétés. — L'anhydride de magnésium se présente sous la forme d'une poudre blanche, légère, infusible dans nos fourneaux, fixe, fusible à la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Sa densité est 2,5. Il est très-peu soluble dans l'eau, car 5000 parties d'eau à 100° n'en dissolvent qu'une partie. Comme l'anhydride de calcium, il est moins soluble à chaud qu'à froid, car une partie d'eau à la température de 15° en dissout 1/5242, tandis qu'à 100° elle n'en dissout plus que 1/36000. L'anhydride de magnésium se combine à l'eau, mais lentement, pour former l'oxyde de magnésium :

$$O\begin{cases}Mg\\Mg\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}Mg\\H\end{cases}$$

Cet oxyde peut perdre son eau par la calcination pour se transformer en anhydride. La magnésie possède une réaction alcaline faible. L'anhydride de magnésium absorbe lentement l'humidité et l'oxyde de carbonyle de l'air.

On emploie la magnésie pour combattre les empoisonnements par les oxydes négatifs et notamment par l'oxyde d'arsénicum.

Préparation. — On prépare l'anhydride de magnésium en calcinant l'oxyde de carbonyle et de magnésium.

On obtient l'oxyde hydraté en précipitant un sel de magnésium par la potasse ou la soude.

Si l'on emploie l'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium, le précipité est une combinaison d'oxyde de carbonyle et de magnésium et d'oxyde de magnésium, il est blanc, pulvérulent. Par sa calcination dans un creuset de platine à l'abri de l'air, il donne l'anhydride de magnésium.

C. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 556. Nous rangeons dans cette série dix groupes d'oxydes positifs monatomiques.

1° Le *groupe molybdique.*
2° Le *groupe tungstique.*
3° Le *groupe vanadique.*
4° Le *groupe chrômique.*
5° Le *groupe manganique.*
6° Le *groupe cérique.*
7° Le *groupe ferrique.*
8° Le *groupe cobaltique.*
9° Le *groupe nickelique.*
10° Le *groupe uranique.*

1°. — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 557. Nous rangeons dans le groupe molybdique un seul oxyde positif monatomique.

L'oxyde de molybdosum { Dérivé secondaire . . . . $O\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.$; Dérivé primaire . . . . . $O\left\{\begin{matrix}Mo\\H\end{matrix}\right.$ }

ANHYDRIDE DE MOLYBDOSUM $= O\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.$

§ 558. *Synonymie.* — Protoxyde de molybdène, oxyde molybdeux. Il renferme :

Molybdène. . . .	85,48
Oxygène	14,52
	100,00

On obtient l'anhydride en décomposant l'anhydride de molybdyle par une petite quantité de charbon.

Cet oxyde est d'un brun noir. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène pour se transformer en anhydride de molybdicum $O^2\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.$.

On prépare l'oxyde hydraté (dérivé primaire), en dissolvant un sel de molybdyle dans un excès de chlorure d'hydrogène et en faisant digérer la liqueur avec du zinc; elle devient d'abord bleue, puis rougeâtre et enfin noire, elle renferme en solution du chlorure de zinc et du chlorure de molybdosum Cl,Mo. On y verse de la potasse en excès qui en précipite de l'oxyde de molybdosum hydraté brun. L'oxyde de zinc d'abord précipité se redissout dans la potasse.

Lorsqu'on chauffe au rouge cet oxyde hydraté dans le vide, il devient incandescent, il prend une couleur noire et il perd sa solubilité dans les oxydes négatifs. Il est insoluble dans les alcalis et les sels de carbonyle alcalins; il se dissout très-bien dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, mais par l'ébullition il se précipite de cette dissolution.

2°. — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 559. On ne connaît pas d'oxyde de tungstosum correspondant à l'oxyde de molybdosum.

3°. — GROUPE VANADIQUE.

§ 560. Le groupe vanadique renferme un oxyde analogue à l'oxyde de molybdosum et qui est:

$$\text{L'oxyde de vanadosum}\left\{\begin{array}{ll}\text{Dérivé secondaire. . . .} & O\left\{\begin{matrix}Vd\\Vd\end{matrix}\right.\\ \text{Dérivé primaire . . . .} & O\left\{\begin{matrix}Vd\\H\end{matrix}\right.\end{array}\right.$$

Synonymie. — Protoxyde de vanadium.

On l'obtient en réduisant l'anhydride de vanadyle par l'hydrogène à la la chaleur rouge, ou en fondant ce composé dans un creuset brasqué. Dans le premier cas il se présente en paillettes cristallines, noires; dans le second cas c'est une masse fragile, d'une couleur gris de plomb. Il n'est pas décomposé par l'hydrogène même à une haute température. Cet oxyde se suroxyde peu à peu à l'air à la température ordinaire, si l'on chauffe il brûle et se transforme en oxyde de vanadicum $O^2\left\{\begin{matrix}Vd\\Vd\end{matrix}\right.$. Le chlore le transforme en chlorure de chlorovanadyle Cl^2,Vd^2Cl^4 et en anhydride de vanadyle:

$$3\,O\left\{\begin{matrix}Vd\\Vd\end{matrix}\right. + 6\,Cl,Cl = Cl^2,Vd^2Cl^4 + \frac{Cl^2,Vd^2Cl^4}{O,Vd^2O^2}$$

Il contient:

Vanadium	89,54
Oxygène	10,46
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 2 atomes de vanadium.

L'oxyde de vanadosum est indifférent, il ne fait la double décomposition ni avec les oxydes négatifs, ni avec les oxydes positifs.

4°. — GROUPE CHROMIQUE.

§ 561. Ce groupe contient un oxyde analogue aux précédents, c'est :

L'oxyde de chrômosum { Dérivé secondaire. . . . $O\left\{\begin{matrix}Cr\\Cr\end{matrix}\right.$; Dérivé primaire . . . . $O\left\{\begin{matrix}Cr\\H\end{matrix}\right.$ }

Synonymie. — Protoxyde de chrôme, oxyde chrômeux.

Cet oxyde n'a pu être obtenu anhydre. Lorsqu'on verse de la potasse ou de la soude dans une dissolution d'un sel de chrômosum, on obtient un précipité brun d'oxyde de chrômosum hydraté, mais il se transforme aussitôt en oxyde de chrômicum et de chrômosum, l'eau est décomposée, l'hydrogène se dégage et l'oxygène se porte sur l'oxyde de chrômosum; cette transformation a lieu même à l'abri de l'air :

$$3O\left\{\begin{matrix}Cr\\H\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}Cr\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr\end{matrix}\right. + \frac{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{H,H}$$

Oxyde de chrômicum et de chrômosum.

5°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 562. Nous rangeons dans ce groupe :

L'oxyde de manganosum { Dérivé primaire . . . . . $O\left\{\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right.$; Dérivé secondaire. . . . . $O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right.$ }

ANHYDRIDE DE MANGANOSUM $= O\left\{\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right.$

§ 563. *Synonymie.* — Oxyde manganeux, protoxyde de manganèse. C'est une substance solide, pulvérulente, d'un gris-verdâtre. Il brûle au

contact de l'air en se transformant en oxyde de manganicum et de manganosum $O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn\end{matrix}\right.$; l'oxydation aura lieu d'autant plus facilement qu'il aura été préparé à une température peu élevée.

L'anhydride de manganosum est décomposé par le carbone, le chlore, le soufre et le manganyle, d'après les lois générales sur les oxydes.

Il fait la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde hydraté $O\left\{\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right.$ qui est blanc, mais qui s'oxyde avec une telle rapidité qu'on ne peut le conserver, il brunit en se transformant en oxyde de manganicum $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\H^3\end{matrix}\right.$ (§ 510).

Les corps oxydants et le chlore, déterminent cette oxydation à la température ordinaire (§ 508).

§ 564. *Préparation.* — On obtient l'anhydride de manganosum en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du manganyle placé dans une ampoule chauffée avec une lampe à alcool (fig. 82), et que l'on ferme à la lampe lorsque la réduction est opérée. On peut opérer à une température plus élevée en plaçant le manganyle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, alors l'anhydride s'agglomère et peut se conserver à l'air. Enfin on peut encore l'obtenir, en calcinant au rouge blanc dans un creuset brasqué et à l'abri de l'air, l'oxyde de carbonyle et de manganosum.

On prépare l'oxyde de manganosum hydraté en précipitant un sel de manganosum par la potasse ou la soude ; le précipité est blanc, mais il absorbe rapidement l'oxygène de l'air pour se transformer en oxyde de manganicum $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

L'anhydride de manganosum renferme :

Manganèse	77,51
Oxygène	22,49
	100,00

ou 2 atomes de manganèse et 1 atome d'oxygène.

6° — GROUPE CÉRIQUE.

§ 565. Ce groupe renferme un oxyde monatomique, c'est :

L'oxyde de cérosum	Dérivé secondaire.	$O\left\{\begin{matrix}Ce\\Ce\end{matrix}\right.$
	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Ce\\H\end{matrix}\right.$

Synonymie. — Protoxyde de cérium, oxyde céreux.

On ne connaît pas l'anhydride, l'oxyde hydraté seul a été isolé. On le prépare en précipitant le chlorure de cérosum (Cl,Ce) par l'ammoniaque:

$$Cl,Ce \quad + \quad O\begin{cases} AzH^4 \\ H \end{cases} \quad = \quad Cl,AzH^4 \quad + \quad O\begin{cases} Ce \\ H \end{cases}$$

Le précipité est blanc, mais il devient jaune au contact de l'air ou par l'action du chlore, parce qu'il se transforme en oxyde de céricum $O^3\begin{cases} Ce^2 \\ H^3 \end{cases}$ (§ 510 et 508).

On n'a pu préparer l'anhydride; quand on calcine l'oxyde de carbonyle et de cérosum, il se dégage de l'anhydride de carbonyle dont une partie se transforme en carbonyle en cédant de l'oxygène à l'anhydride de cérosum qui se trouve ainsi transformé en anhydride de céricum :

$$2O^2\begin{cases} CO \\ Ce^2 \end{cases} + 2O^2\begin{cases} CO \\ Ce^2 \end{cases} = 2O^3\begin{cases} Ce^2 \\ Ce^2 \end{cases} + \frac{2O,CO}{CO,CO}$$

Oxyde de carbonyle et de cérosum. — Anhydride de céricum.

L'anhydride de cérosum est composé de :

Cérium	85,53
Oxygène.	14,47
	100,00

7°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 566. Ce groupe contient un oxyde positif analogue à l'oxyde de manganosum et qui est :

L'oxyde de ferrosum	Dérivé secondaire	$O\begin{cases} Fe \\ Fe \end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases} Fe \\ H \end{cases}$

Synonymie. — Oxyde ferreux, protoxyde de fer.

ANHYDRIDE DE FERROSUM $= O\begin{cases} Fe \\ Fe \end{cases}$

§ 567. Cet anhydride renferme :

Fer	77,77
Oxygène	22,22
	100,00

ce qui correspond à 1 atome d'oxygène et 2 atomes de fer.

Propriétés. — L'oxyde de ferrosum ressemble beaucoup à l'oxyde de manganosum par ses propriétés.

On n'a pu jusqu'à présent obtenir l'anhydride; lorsqu'on chauffe ou qu'on déssèche l'oxyde pour en chasser l'eau, celle-ci est décomposée en hydrogène qui se dégage et en oxygène qui transforme l'oxyde de ferrosum en oxyde de ferricum (§ 516).

Lorsqu'on le fait bouillir dans une dissolution de potasse, il devient oxyde magnétique noir $O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe\end{matrix}\right.$. Une transformation semblable s'opère lorsqu'on fait bouillir l'oxyde de ferrosum dans de l'eau à l'abri du contact de l'air, il devient noir et se transforme en oxyde de ferricum et de ferrosum :

$$3O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe\end{matrix}\right. + \frac{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}{H,H}$$

Oxyde de ferricum et de ferrosum.

Les corps oxydants le transforment en oxyde de ferricum. L'oxyde de ferrosum est une base très-énergique.

On obtient l'oxyde de ferrosum hydraté en précipitant par la potasse ou la soude, une solution d'un sel de ferrosum, il se précipite alors de l'oxyde de ferrosum hydraté blanc, mais il absorbe promptement l'oxygène de l'air, et il devient successivement vert, puis bleu-verdâtre et enfin oxyde de ferricum brun.

8°. — GROUPE COBALTIQUE.

§ 568. Nous rangeons dans ce groupe un oxyde analogue aux précédants, appelé par les chimistes protoxyde de cobalt, oxyde cobalteux et que nous nommons ;

Oxyde de cobaltosum	Dérivé secondaire	$O\left\{\begin{matrix}Co\\Co\end{matrix}\right.$
	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Co\\H\end{matrix}\right.$

ANHYDRIDE DE COBALTOSIUM $= O\left\{\begin{matrix}Co\\Co\end{matrix}\right.$

§ 569. Il contient :

Cobalt	78,68
Oxygène	22,32
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 2 atomes de cobalt.

Propriétés. — Lorsqu'on verse de la potasse ou de la soude dans une solution d'un sel de cobaltosum, on obtient un précipité bleu-lavande qui est un sel basique, mais par l'ébullition il se transforme en oxyde de cobaltosum hydraté rose. Cet oxyde peut perdre son eau par la calcination pour devenir anhydride de cobaltosum. On obtient aussi ce dernier en calcinant, à l'abri de l'air, l'oxyde de carbonyle et de cobaltosum

L'anhydride de cobaltosum se présente sous la forme d'une poudre d'un gris foncé; lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène, pour se transformer en oxyde de cobalticum et de cobaltosum $O^2\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co\end{matrix}\right.$.

L'oxydo de cobaltosum paraît se combiner aux bases puissantes; ainsi lorsqu'on le chauffe avec de la potasse, on obtient un composé bleu qui se décompose en présence de l'eau, et l'oxyde se précipite.

L'oxyde de cobaltosum se dissout dans les sels d'ammonium; ainsi lorsqu'on verse do l'ammoniaque dans un sel de cobaltosum, il se produit un précipité d'oxyde de cobaltosum qui se redissout dans un excès d'ammoniaquo parce qu'il se forme un sel double d'ammonium et de cobaltosum indécomposablo par l'ammoniaque. Pour les mêmes motifs, l'ammoniaque ne précipite pas les solutions des sels de cobaltosum qui renferment un excès d'acide. La potasse ne le précipite pas de cette dissolution.

L'oxyde de cobaltosum est une base puissante, il se combine aux oxydes négatifs les plus faibles, on cite même des combinaisons de l'oxyde do cobaltosum avec la magnésie, l'alumine et l'oxyde de zinc. Ainsi, si l'on verso de l'oxyde do nitryle ot de cobaltosum sur de la magnésio, si l'on sèche et si l'on calcine celle-ci, elle prend une teinte rose. Pour combiner l'oxydo de cobaltosum avec l'alumine, on mêle une dissolution d'un sel d'aluminicum très-pur avec un sel de cobaltosum, on précipito la liqueur par un alcali, on lave, on déssèche et on calcino le précipité qui possède une belle couleur bleue d'outremer. Le même composé s'obtient en versant de l'oxyde de nitrylo et de cobaltosum sur de l'alumine précipitée, séchant et calcinant le produit. Enfin on peut, par un procédé analogue, obtenir une combinaison de l'oxyde de cobaltosum avec l'oxyde de zinc; ce produit calciné est d'un beau vert, on le nomme *vert de Rinman.*

L'oxyde de cobaltosum est employé pour colorer en bleu le verre et la porcelaine.

9° — GROUPE NICKELIQUE.

§ 570. Ce groupe contient un oxyde qui a beaucoup d'analogies avec l'oxyde de cobaltosum, c'est :

L'oxyde de nickelosum { Dérivé secondaire . . . . $O\begin{cases}Ni\\Ni\end{cases}$
Dérivé primaire . . . . . $O\begin{cases}Ni\\H\end{cases}$ }

Il est connu sous le nom de protoxyde de nickel, oxyde nickeleux.

ANHYDRIDE DE NICKELOSUM $= O\begin{cases}Ni\\Ni\end{cases}$

§ 571. Il contient :

Nickel	78,71
Oxygène	21,29
	100,00

ou 2 atomes de nickel et 1 atome d'oxygène.

Propriétés. — L'anhydride de nickelosum s'obtient en calcinant, à une température très-élevée, l'oxyde de nitryle et de nickelosum ou l'oxyde de carbonyle et de nickelosum.

C'est une substance pulvérulente, d'un gris cendré. Il est réduit par l'hydrogène, à la chaleur rouge, en oxygène et nickel. Comme l'oxyde de cobaltosum, c'est une base puissante, mais il peut jouer le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis des bases fortes comme la potasse et la soude ; il joue le rôle d'oxyde positif vis-à-vis des bases faibles comme l'alumine, l'oxyde de ferricum, etc. La combinaison de l'oxyde de nickelosum avec la potasse est décomposée par l'eau qui précipite l'oxyde de nickelosum et dissout l'alcali. On cite des combinaisons de l'oxyde de nickelosum avec la magnésie, l'oxyde de zinc et d'autres bases salifiables.

L'anhydride de nickelosum peut se combiner avec l'eau pour former un oxyde hydraté $O\begin{cases}Ni\\H\end{cases}$ que l'on obtient en versant de la potasse ou de la soude dans un sel de nickelosum, l'oxyde hydraté précipité a une couleur vert-pomme ; il perd son eau par la calcination pour se transformer en anhydride.

L'oxyde de nickelosum hydraté est soluble dans l'ammoniaque, et

cette solution possède une belle couleur bleue. La potasse et la soude précipitent l'oxyde de nickelosum de cette dissolution. Comme l'oxyde de cobaltosum, l'oxyde de nickelosum précipité par l'ammoniaque d'une dissolution d'un sel de nickelosum, se redissout dans un excès de précipitant parce qu'il se forme un sel double d'ammonium et de nickelosum indécomposable par l'ammoniaque. Pour le même motif, l'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions acides. Cependant, si l'on verse un excès d'ammoniaque dans une dissolution d'un sel de nickelosum renfermant d'autres sels, ceux-ci sont précipités à l'état d'oxydes positifs, mais le précipité retiendra toujours un peu d'oxyde de nickelosum qui ne se redissout pas dans l'excès de précipitant. On ne pourra donc pas employer l'ammoniaque pour séparer l'oxyde de nickelosum d'autres oxydes positifs.

10°. — GROUPE URANIQUE.

§ 572. Ce groupe contient un oxyde positif qui est :

L'oxyde de d'uraniosum	Dérivé secondaire. . . .	$O\left\{\begin{matrix}Ur\\Ur\end{matrix}\right.$
	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Ur\\H\end{matrix}\right.$

M. Péligot a encore cité 2 autres sous-oxydes d'uranium.

Il en obtient un en versant de l'ammoniaque dans le sous-chlorure d'uranium Cl^3Ur^4, il se forme un précipité brun dont la composition $O^3\left\{\begin{matrix}Ur^4\\Ur^4\end{matrix}\right.$ correspond à celle du chlorure précédent.

Cet oxyde est très-peu stable, il décompose l'eau dont il prend l'oxygène pour se transformer en un corps verdâtre qui est encore un sous-oxyde mais dont on n'a pas déterminé la composition.

ANHYDRIDE D'URANIOSUM $= O\left\{\begin{matrix}Ur\\Ur\end{matrix}\right.$.

§ 573. Ce composé appelé aussi protoxyde d'uranium, urane, contient :

Uranium	88,24
Oxygène	11,76
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'uranium.

On obtient l'oxyde d'uraniosum en décomposant par l'hydrogène, l'oxyde

vert, l'oxyde d'uranicum ou l'oxyde d'oxalyle et d'uranicum. On place ces substances dans un tube de verre qu'on chauffe au rouge. Ainsi obtenu, il est brun et pyrophorique, il brûle à l'air en se transformant en oxyde d'uranicum et d'uraniosum $O^5\left\{\begin{matrix}Ur^4\\Ur^4\end{matrix}\right.$.

On peut l'obtenir cristallisé en réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'uraniosum et de potassium ou en calcinant simplement ce chlorure.

L'oxyde d'uraniosum se combine à l'eau pour former un oxyde hydraté que l'on obtient en versant de l'ammoniaque dans un sel d'uraniosum, il se précipite en flocons d'un brun-rougeâtre. Il est soluble dans les oxydes négatifs en donnant des sels verts d'uranium. Au contact de l'air, il ne tarde pas à se transformer en oxyde d'uranicum $O^3\left\{\begin{matrix}Ur^2\\H^2\end{matrix}\right.$.

D. — SÉRIE STANNIQUE.

§ 574. Nous divisons la série stannique en dix groupes d'oxydes positifs monatomiques :

1° Le *groupe titanique.*
2° Le *groupe tantalique.*
3° Le *groupe niobique.*
4° Le *groupe pélopique.*
5° Le *groupe ilménique.*
6° Le *groupe zincique.*
7° Le *groupe cadmique.*
8° Le *groupe stannique.*
9° Le *groupe plombique.*
10° Le *groupe thallique.*

Les oxydes monatomiques correspondant aux groupes niobique, pélopique et ilménique n'ont pas encore été déterminés.

1° — GROUPE TITANIQUE.

§ 575. Ce groupe renferme un oxyde positif monatomique, c'est :

L'oxyde de titane	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Ti\\H\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O\left\{\begin{matrix}Ti\\Ti\end{matrix}\right.$

Cet oxyde contient :

Titane.	75,89
Oxygène.	24,11
	100,00

ANHYDRIDE DE TITANE $= O\left\{\begin{matrix} Ti \\ Ti \end{matrix}\right.$

§ 576. *Synonymie.* — Protoxyde de titane, oxyde titaneux.

L'oxyde de titane est noir, brillant, infusible. Il est insoluble dans les oxydes négatifs, dans l'eau régale et même dans un mélange de fluorure d'hydrogène et d'oxyde de nitryle. Comme l'oxyde d'étain, il se dissout dans les alcalis pour donner un sel de titanyle. Quand on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en oxyde de titanyle.

On l'obtient en chauffant l'oxyde de titanyle avec du potassium ou avec du charbon. Dans ce dernier cas, il contient toujours un peu de titane réduit.

On obtient l'oxyde hydraté en précipitant un sel de titane par la potasse; il est bleu, très-peu stable, il absorbe rapidement l'oxygène pour se transformer en oxyde de titanyle. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

On rencontre l'oxyde de titane dans la nature, constituant un minéral appelé *anatase*, cristallisé en octaëdre, sa densité est de 3,85.

5°. — GROUPE TANTALIQUE.

§ 577. Ce groupe contient un oxyde dont la composition n'a pas encore été rigoureusement déterminée.

Cet oxyde est gris-foncé, très-dur, il raye le verre, il est insoluble dans les oxydes négatifs et dans l'eau régale. Il se combine à la potasse par voie de fusion. Il détone avec le nitre. Quand on le chauffe au rouge au contact de l'air, il brûle lentement et se convertit en oxyde de tantalyle.

On l'obtient en réduisant l'oxyde de tantalyle par le charbon dans un creuset brasqué.

6°. — GROUPE ZINCIQUE.

§ 578. Le groupe zincique renferme deux oxydes positifs :

L'oxyde de zincosum appelé aussi sous-oxyde de zinc . . $O\left\{\begin{matrix} Zn^{2} \\ Zn^{2} \end{matrix}\right.$

L'oxyde de zinc — Dérivé secondaire. . . . . $O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$ — Dérivé primaire . . . . . $O\begin{cases}Zn\\H\end{cases}$

ANHYDRIDE DE ZINCOSUM $= O\begin{cases}Zn^2\\Zn^2\end{cases}$

§ 579. Il se forme à la surface du zinc lorsqu'on le laisse exposé à l'air humide, ou bien lorsqu'on le chauffe au contact de l'air à une température inférieure à celle de sa fusion. Il se forme alors une pellicule de sous-oxyde qui protège le métal contre toute oxydation ultérieure.

L'anhydride de zincosum est gris-noirâtre : en présence des oxydes négatifs, il se décompose en anhydride de zinc $O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$ et zinc.

Dulong l'a obtenu en calcinant à une température modérée l'oxyde d'oxalyle et de zinc (oxalate de zinc); il reste de l'oxyde de zincosum et il se dégage de l'anhydride de carbonyle et du carbonyle :

$$2O^2\begin{cases}C^2O^2\\Zn^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}C^2O^2\\Zn^2\end{cases} = 2O\begin{cases}Zn^2\\Zn^2\end{cases} + \frac{6O,CO}{CO,CO}$$

ANHYDRIDE DE ZINC $= O\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases}$

§ 580. L'anhydride de zinc est composé de :

Zinc	80,26
Oxygène	19,74
	100,00

ce qui correspond à 1 atome d'oxygène et 2 atomes de zinc.

§ 581. *Préparation.* — On peut préparer l'anhydrido de zinc par voie directe, en chauffant le métal au contact dc l'air dans un creuset, le zinc brûle et il se dépose de l'anhydride de zinc sur les bords du creuset, sous forme d'une matière blanche, floconneuse, que les anciens chimistes appelaient *laine philosophique*. Ainsi obtenu, il contient toujours des parcelles de métal qu'on pout lui enlever par le lavage.

On peut le préparer aussi en décomposant par la chaleur l'oxyde de carbonyle et de zinc. mais alors il est souvent impur.

Pour obtenir l'anhydride de zinc parfaitement pur, on chauffe dans un creuset un mélange de 100 parties d'oxyde de sulfuryle et de zinc avec 4 parties d'oxyde de nitryle et de potassium. On traite la masse

obtenue par l'eau et on filtre. On mélange à la liqueur 1/100 de son poids d'ammoniaque et on la chauffe à 60°. On y verse alors de l'oxyde de carbonyle et de sodium jusqu'à ce qu'on sente l'odeur d'ammoniaque. Il se précipite de l'oxyde de carbonyle et de zinc qu'on recueille sur un filtre et qu'on calcine pour en retirer l'anhydride de zinc.

On obtient l'oxyde de zinc hydraté $O\left\{\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right.$, en précipitant un sel de zinc par la potasse, le précipité est blanc, volumineux, mais il retient toujours une certaine quantité de potasse qu'il est difficile de lui enlever par des lavages même prolongés. Par la chaleur il perd son eau pour se transformer en anhydride.

§ 582. *Propriétés physiques.* — L'anhydride de zinc est une substance blanche, très-légère ; elle devient jaune orangé lorsqu'on la chauffe, mais elle redevient blanche par le refroidissement, à moins qu'elle ne contienne du fer. On rencontre l'anhydride de zinc cristallisé en prismes à six pans, dans les cheminées des fours à zinc, mais l'anhydride cristallisé est jaunâtre, translucide ou opaque.

L'anhydride de zinc est insipide, inodore.

Il est insoluble dans l'eau, indécomposable par la chaleur seule.

Propriétés chimiques. — Les métaux de la série chlorique et l'oxygène n'ont aucune action sur l'anhydride de zinc.

Il est réduit par l'hydrogène et le carbone à l'aide de la chaleur.

L'anhydride de zinc fait la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde hydraté $O\left\{\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right.$ qui est blanc, gélatineux ; lorsqu'il est dés-séché il devient grenu, léger, farineux, d'un beau blanc.

L'oxyde de zinc hydraté, étant exposé à l'air, en absorbe lentement l'oxyde de carbonyle, pour se transformer en oxyde de carbonyle et de zinc. L'anhydride de zinc est soluble dans les oxydes négatifs même lorsqu'il a été calciné ; mais l'oxyde hydraté s'y dissout plus facilement que l'anhydride.

L'anhydride de zinc est aussi soluble dans les alcalis, pourvu qu'il n'ait pas été calciné, il se forme alors un sel dont le radical négatif est formé par le radical de l'oxyde de zinc. Leur composition est $O\left\{\begin{matrix}Zn\\K\end{matrix}\right.$ et $O\left\{\begin{matrix}Zn\\Na\end{matrix}\right.$. La dissolution évaporée laisse un résidu blanc salin qui attire l'humidité. Il est aussi soluble dans l'ammoniaque, pour former un composé analogue $O\left\{\begin{matrix}Zn\\AzH^4\end{matrix}\right.$.

Une dissolution concentrée d'anhydride de zinc dans l'ammoniaque est précipitée par l'eau ; les dissolutions des terres alcalines précipitent

aussi l'anhydride de zinc de sa dissolution dans l'ammoniaque, parce que ces oxydes partagent l'anhydride de zinc avec l'ammoniaque.

Il fait aussi la double décomposition avec les terres alcalines, telle que l'alumine ; son affinité pour l'alumine est telle que si l'on mêle une dissolution ammoniacale d'anhydride de zinc avec une dissolution d'alumine dans la potasse, il se précipite un composé d'oxyde de zinc et d'alumine. On trouve ce composé dans la nature cristallisé en octaëdres, constituant un minéral très-dur, inaltérable par la chaleur et connu sous le nom de *gahnite*, il pour composition $O^2\left\{\begin{matrix}Zn\\Al^2\end{matrix}\right.$. L'anhydride de zinc se combine avec l'oxyde de plomb pour former une combinaison fusible.

L'anhydride de zinc se fond aussi avec les sels de carbonyle alcalins, mais la combinaison n'est fusible que pour autant qu'il n'y ait pas plus de 1/5 de zinc.

§ 583. *Usages*. — On emploie l'anhydride de zinc pour remplacer la céruse dans la confection de la couleur blanche, les ouvriers ne sont pas ainsi exposés aux dangers résultant du maniement de la céruse. Il est connu dans le commerce sous le nom de *blanc de zinc*. La couleur au blanc de zinc, n'est pas aussi dure que la couleur à la céruse, elle exige plus de sicatif et elle s'écaille ; mais elle est plus blanche, inaltérable aux vapeurs de sulfure d'hydrogène et elle reste toujours blanche.

7°. — GROUPE CADMIQUE.

§ 584. Nous rangeons dans ce groupe, deux oxydes analogues aux oxydes du groupe zincique :

L'oxyde de cadmiosum		$O\left\{\begin{matrix}Cd^2\\Cd^2\end{matrix}\right.$
L'oxyde de cadmium	Dérivé secondaire	$O\left\{\begin{matrix}Cd\\Cd\end{matrix}\right.$
	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Cd\\H\end{matrix}\right.$

Le premier se forme à la surface du cadmium lorsqu'il est exposé à l'air humide.

$$\text{ANHYDRIDE DE CADMIUM} = O\left\{\begin{matrix}Cd\\Cd\end{matrix}\right.$$

§ 585. Il contient :

Cadmium	87,45
Oxygène	12,55
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 2 atomes de cadmium.

L'anhydride de cadmium se présente sous la forme d'une poudre brune plus ou moins jaunâtre, infusible, fixe ; sa densité est de 8,13. Il est réduit par le charbon à la chaleur rouge. Il est insoluble dans l'eau. On l'obtient en brûlant le cadmium au contact de l'air, ou bien en calcinant l'oxyde de nitryle et de cadmium.

On prépare l'oxyde hydraté en précipitant un sel do cadmium par la potasse ou la soude ; contrairement à l'oxyde de zinc, ce précipité est insoluble dans un excès de précipitant. L'oxyde hydraté est blanc, il absorbe l'oxyde de carbonylo de l'air. Il perd son eau par la calcination. Il est insoluble dans la potasse et la soude, mais l'ammoniaque le dissout. Contrairement à l'oxyde de zinc, il est insoluble dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium.

8°. — GROUPE STANNIQUE.

§ 586. On ne connaît qu'un oxyde positif de ce groupe, c'est :

L'oxyde d'étain . . $\left\{ \begin{array}{l} \text{Dérivé secondaire . . . .} \quad O\left\{\begin{array}{l}Sn\\Sn\end{array}\right. \\ \text{Dérivé primaire . . . . .} \quad O\left\{\begin{array}{l}Sn\\H\end{array}\right. \end{array} \right.$

Synonymie. — Oxyde stanneux, protoxyde d'étain.

ANHYDRIDE D'ÉTAIN $= O\left\{\begin{array}{l}Sn\\Sn\end{array}\right.$

§ 587. Il renferme :

Etain	88,03
Oxygène.	11,97
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'étain.

Propriétés. — L'oxyde d'étain présente des propriétés différentes suivant la manière dont il a été préparé.

Lorsqu'on précipite une dissolution do chlorure d'étain (Cl,Sn) par de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium, il se dégage de l'anhydride do carbonyle, il se produit du chlorure d'ammonium qui se dissout et il se forme un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté :

$$O^2\begin{cases}CO\\2\,AzH^4\end{cases} + \frac{2\,Cl,Sn}{O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 2\,Cl,AzH^4 + \frac{O,CO}{2\,O\begin{cases}Sn\\H\end{cases}}$$

Oxyde de carbonyle et d'ammonium. — Chlorure d'étain, plus eau. — Chlorure d'ammonium.

Si l'on fait bouillir la liqueur à une température de 100°, l'eau se dégage et il reste de l'anhydride d'étain sous forme d'une poudre noire, il est très-avide d'oxygène, difficile à conserver parce qu'il se transforme à l'air en anhydride de stannyle.

Lorsqu'on précipite une dissolution de ce même chlorure d'étain par la potasse, on obtient un précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté, soluble dans un excès de potasse parce qu'il se forme un oxyde double d'étain et de potassium $O\begin{cases}Sn\\K\end{cases}$:

$$Cl,Sn + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = Cl,K + O\begin{cases}Sn\\H\end{cases}$$

Cet oxyde fait la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels :

$$2\,O\begin{cases}Sn\\H\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Sn^2\end{cases} + 2\,O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Oxyde d'étain. — Oxyde de sulfuryle. — Oxyde de sulfuryle et d'étain. — Eau.

Il peut aussi jouer le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis des bases puissantes :

$$O\begin{cases}Sn\\H\end{cases} + O\begin{cases}K\\H\end{cases} = O\begin{cases}Sn\\K\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Oxyde de potassium. — Oxyde d'étain et de potassium.

Si l'on évapore cette dissolution dans le vide, l'oxyde d'étain et de potassium se décompose et l'anhydride d'étain se précipite sous forme de cristaux noirs, brillants, qui ne s'altèrent nullement au contact de l'air. Si l'on chauffe cet oxyde noir à 270°, il décrépite, augmente de volume, les cristaux se divisent en petites lamelles d'un brun-olivâtre, douces au toucher. Dans cette transformation, il se produit nécessairement une modification moléculaire, car la densité n'a pas changé. La densité de l'anhydride d'étain est de 6,666. Lorsqu'on traite le chlorure d'étain en solution par un grand excès d'ammoniaque, on obtient, par l'évaporation, de l'anhydride d'étain brun, parce que l'oxyde d'étain hydraté

qui se produit d'abord, se déshydrate par l'ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque :

$$O\begin{cases}Sn\\H\end{cases} + O\begin{cases}Sn\\H\end{cases} = O\begin{cases}Sn\\Sn\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Si, en opérant de la même manière, on fait bouillir au lieu d'évaporer, on obtient de l'anhydride d'étain d'une couleur rouge.

Ces trois modifications de l'oxyde d'étain, étant frottées sur un corps dur, se transforment toujours en oxyde brun qui représente l'état le plus stable de l'oxyde d'étain. Toutes, étant chauffées au contact de l'air, brûlent comme de l'amadou et se transforment en anhydride de stannyle.

L'anhydride d'étain est soluble dans les oxydes négatifs ; il se dissout aussi dans la potasse et la soude à l'état d'oxyde d'étain et de potassium $O\begin{cases}Sn\\K\end{cases}$; mais après quelque temps la dissolution laisse déposer de l'étain et renferme alors de l'oxyde de stannyle et de potassium :

$$4O\begin{cases}Sn\\K\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = \underset{\text{Oxyde de stannyle et de potassium.}}{O^2\begin{cases}Sn^2O\\K^2\end{cases}} + \underset{\text{Oxyde de potassium, plus étain.}}{\frac{2O\begin{cases}K\\H\end{cases}}{Sn,Sn}}$$

9°. — GROUPE PLOMBIQUE.

§ 588. Ce groupe renferme deux oxydes :

L'anhydride de plombosum	. . . .	$O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases}$
L'oxyde de plomb	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Pb\\H\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$

ANHYDRIDE DE PLOMBOSUM $= O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases}$

§ 589. *Synonymie.* — Sous-oxyde de plomb.

Ce composé est d'un beau noir de velours, il se forme sur le plomb lorsqu'il est exposé à l'air humide. On l'obtient en chauffant en vase clos à 300°, l'oxyde d'oxalyle et de plomb (oxalate de plomb) :

$$2O^2\begin{cases}C^2O^2\\Pb^2\end{cases} + 2O^2\begin{cases}C^2O^2\\Pb^2\end{cases} = 2O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases} + \frac{CO,CO}{CO,CO}$$

Oxyde d'oxalyle et de plomb.

L'anhydride de plombosum se décompose, en présence des oxydes négatifs, en anhydride de plomb, et en plomb métallique :

$$O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases} + O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases} = 2O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases} + 2Pb,Pb$$

Une température de 400° lui fait subir la même décomposition. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme et se transforme en anhydride de plomb :

$$2O\begin{cases}Pb^2\\Pb^2\end{cases} + O,O = 4O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$$

On a d'abord cru que l'anhydride de plombosum était un mélange d'anhydride de plomb et de plomb, mais on peut prouver que c'est une combinaison bien définie, en le broyant avec du mercure il ne se produit pas d'amalgame de plomb. Une autre preuve de ce fait c'est qu'une dissolution de sucre dissout l'anhydride de plomb, tandis que l'anhydride de plombosum y est insoluble.

ANHYDRIDE DE PLOMB $= O\begin{cases}Pb\\Pb\end{cases}$

§ 590. L'anhydride de plomb se présente sous différents aspects :

1° Lorsqu'on chauffe le plomb au contact do l'air, il se forme à la surface du bain liquide une couche de matières appelées *crasses*. En broyant ces crasses, on obtient une substance terne, jaune-rougeâtre à laquelle on a donné le nom de *massicot*.

2° Si l'on calcine l'oxyde de nitryle et de plomb ou l'oxyde de carbonyle et de plomb au contact de l'air, on obtient une substance terreuse, jaunâtre, soluble dans 7000 parties d'eau, mais qui y est complètement insoluble si l'eau renferme des matières salines en dissolution. Cette substance est fusible au rouge vif et cristallise, par refroidissement, en petites lamelles nacrées, transparentes, auxquelles on a donné le nom de *litharge*. La litharge est une base très-énergiquo qui est réduite par l'hydrogène et le carbone.

Si l'on chauffe la litharge à environ 300°, elle absorbe de l'oxygène à l'air pour se transformer en un composé rouge appelé *minium* que nous examinerons plus tard. Il faut bien se garder de fondre la litharge dans un creuset do terre, car elle se combine à la silice du creuset et après quelque temps celui-ci est percé.

3° Lorsqu'on verse une dissolution concentrée d'un sel de plomb dans un lait de chaux bouillant, ou bien lorsqu'on verse un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution d'oxyde d'acétyle et de plomb et qu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours, il se dépose des cristaux octaëdriques, blancs, transparents.

L'oxyde de plomb fait la double décomposition avec les alcalis par voie sèche et par voie humide pour former des oxydes intermédiaires cristallisables dont le radical plomb constitue l'élément négatif; la dissolution le laisse déposer lorsqu'on la fait bouillir. D'après M. Fremy, l'oxyde de plomb hydraté peut perdre son eau et cristalliser, lorsqu'on le fait bouillir avec un alcali.

L'un d'eux, composé de chaux et de litharge, est employé pour teindre les cheveux en noir; parce que le soufre, contenu dans les cheveux, forme avec le plomb, du sulfure de plomb qui est noir; on l'obtient en faisant bouillir de la litharge dans un lait de chaux.

L'anhydride de plomb se combine avec l'eau pour former un oxyde hydraté blanc $O\left\{\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right.$ qui se dissout bien plus facilement que l'anhydride dans les alcalis. On l'obtient en précipitant un sel de plomb par un alcali. Si l'on ajoute un excès d'alcali pour redissoudre le précipité et si l'on évapore la dissolution, il se dépose des petits cristaux jaune-verdâtres qui sont de l'oxyde anhydre. On connait aussi un oxyde hydraté qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}Pb^4\\H^2\end{matrix}\right.$.

§ 591. *Composition.* — L'anhydride de plomb est composé de

Plomb	92,83
Oxygène	7,17
	100,00

soit un atome d'oxygène et 2 atomes de plomb.

10°. — GROUPE THALLIQUE.

§ 592. Lorsqu'on abandonne le thallium au contact de l'air, sa surface se ternit et se recouvre d'une pellicule mince d'oxyde qui préserve le reste du métal. Cet oxyde est soluble, manifestement alcalin, et possède une saveur et une odeur analogues à celle de la potasse. La potasse, la soude et l'ammoniaque ne déplacent pas l'oxyde de thallium de sa combinaison avec l'oxyde de nitryle et l'oxyde de sulfuryle. Par ce caractère, le thallium et son oxyde se rapprochent des métaux alcalins et des alcalis.

E. — SÉRIE CUIVRIQUE.

§ 593. Nous rangeons dans cette série trois groupes d'oxydes correspondant aux trois métaux positifs de la sixième série, savoir :

1° Le *groupe cuivrique*.
2° Le *groupe mercurique*.
3° Le *groupe argentique*.

1°. — GROUPE CUIVRIQUE.

§ 594. Ce groupe comprend deux oxydes positifs :

L'anhydride de cuprosum. . . . . $O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$

L'oxyde de cupricum { Dérivé secondaire. . . . $O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$; Dérivé primaire . . . . $O\begin{cases}Cu\\H\end{cases}$

ANHYDRIDE DE CUPROSUM $= O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$.

§ 595. Il contient :

Cuivre	88,78
Oxygène	11,22
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 4 atomes de cuivre.

Synonymie. — Oxydule de cuivre, protoxyde de cuivre, oxyde cuivreux.

Propriétés. — L'anhydride de cuprosum se présente sous la forme d'une poudre rouge-brunâtre. On le rencontre dans la nature, il constitue un minérai appelé *zigueline*, il est rouge rosé, il cristallise en octaèdres, d'un beau brillant métalloïde, il est tantôt translucide et tantôt opaque ; sa densité est de 5,60.

L'anhydride de cuprosum est très-fusible. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais avec l'aide de la chaleur il en absorbe l'oxygène et se transforme en anhydride de cupricum.

L'anhydride de cuprosum est une base faible, on ne connait que l'oxyde de bisulfuryle qui puisse faire la double décomposition avec lui pour former un sel. Ainsi, lorsqu'on verse de l'oxyde de bisulfuryle sur de l'oxyde de cupricum, on obtient : de l'oxyde de sulfuryle et de cu-

pricum qui reste en solution, et de l'oxyde de bisulfuryle et de cuprosum qui se précipite sous forme d'une poudre rouge cristalline :

$$3O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} + 2O,SO = O^2\begin{cases}SO^2\\Cu^2\end{cases} + O^2\begin{cases}SO\\Cu^4\end{cases}$$

Les autres oxydes négatifs même étendus, le décomposent en cuivre métallique et en anhydride de cupricum $O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$, il se produit alors un sel de cupricum :

$$O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases} + O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases} = 2O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} + 2\,Cu,Cu$$

Avec l'oxyde de nitryle, on obtient de l'oxyde de nitryle et de cupricum et il se dégage des vapeurs rutilantes, parce que le cuivre résultant de la décomposition de l'anhydride de cuprosum est lui-même dissout par l'oxyde de nitryle.

L'anhydride de cuprosum se combine avec l'eau pour former un oxyde hydraté qui a pour formule $O^5\begin{cases}Cu^{10}\\H^2\end{cases}$, il est d'un jaune éclatant, à l'air il se transforme rapidement en oxyde de cupricum hydraté $O\begin{cases}Cu.\\H\end{cases}$ On l'obtient en précipitant un sel de cuprosum par un alcali.

L'anhydride de cuprosum se combine avec l'oxyde de silicium, pour former un sel de silicium et de cuprosum d'un beau rouge de sang, c'est ce qui le fait employer pour fabriquer les vitres rouges.

L'anhydride de cuprosum est soluble dans l'ammoniaque liquide ; si la dissolution est faite à l'abri de l'air elle est incolore, mais au contact de l'air elle devient d'un beau bleu, parce que l'oxyde de cuprosum se transforme en oxyde de cupricum ; mais si l'on introduit une lame de cuivre dans la liqueur, ce dernier se retransforme en oxyde de cuprosum et la liqueur redevient incolore.

L'anhydride de cuprosum se combine par voie sèche aux sels de bore et aux sels de cilicium, et leur communique une teinte d'un beau rouge de sang.

Le chlorure d'hydrogène concentré dissout l'oxyde de cuprosum sans altération à l'aide de la chaleur ; cette dissolution est brune, et sa couleur est étrangère au composé, car par refroidissement le liquide devient incolore et laisse précipiter des cristaux blancs de chlorure de cuprosum Cl,Cu^2.

§ 596. *Préparation.*— On peut préparer l'anhydride de cuprosum par plusieurs procédés :

1° En chauffant dans un creuset de terre fermé, un mélange de cuivre en limaille et d'anhydride de cupricum dans les quantités nécessaires :

$$2Cu,Cu \quad + \quad 2O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases} \quad = \quad 2O\begin{cases}Cu^2\\Cu^2\end{cases}$$

2° En chauffant dans un creuset un mélange de chlorure de cuprosum et d'oxyde de carbonyle et de sodium, l'oxyde de carbonyle se dégage :

$$2Cl,Cu^2 \quad + \quad O^2\begin{cases}CO\\Na^2\end{cases} \quad = \quad 2Cl,Na \quad + \quad \frac{O,CO}{O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}}$$

Chlorure de cuprosum.	Oxyde de carbonyle et de sodium.	Chlorure de sodium.

On reprend la masse par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium et le sel de sodium employé en excès ; l'anhydride de cuprosum se précipite.

3° On ajoute à une dissolution d'un sel de cupricum du sucre et de la potasse, jusqu'à ce que le précipité, qui se forme, se redissolve, puis on fait bouillir ; l'anhydride de cuprosum se précipite en petits cristaux rouges. La potasse s'empare de l'oxyde négatif du sel de cupricum, puis l'anhydride de cupricum qui en résulte est désoxydé par le sucre.

ANHYDRIDE DE CUPRICUM $= O\begin{cases}Cu\\Cu\end{cases}$

§ 597. *Synonymie.* — Protoxyde de cuivre, deutoxyde de cuivre, oxyde cuivrique. Il contient :

Cuivre	79,83
Oxygène	20,17
	100,00

ce qui correspond à 1 atome d'oxygène et 2 atomes de cuivre.

Propriétés. — L'anhydride de cupricum se présente sous la forme d'une poudre noire-bleuâtre, qui absorbe l'humidité de l'air, et d'une densité de 6,4.

Il est fusible à une température élevée et sa cassure devient cristalline ; si on le fait rougir avec 4 à 6 parties de potasse et si on laisse refroidir la masse lentement, on obtient des cristaux d'un bel éclat métallique dont on peut enlever la potasse par le lavage. Il faut avoir soin de ne pas élever trop la température, parce qu'au rouge vif, l'anhydride de

cupricum perd de l'oxygène et se transforme en un oxyde intermédiaire $O^3\left\{\begin{matrix}Cu^4\\Cu^2\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on le chauffe avec des matières organiques, il leur abandonne son oxygène, il les brûle et les transforme en eau et oxyde de carbonyle. C'est donc un oxydant très-énergique qui est décomposé par tous les corps avides d'oxygène; l'hydrogène le réduit à une faible température et il y a même incandescence.

L'anhydride de cupricum se dissout dans les oxydes négatifs, à l'exception des oxydes négatifs au minimum d'oxydation, pour former des sels de cupricum qui sont bleus ou verts suivant le degré de concentration de la liqueur.

L'anhydride de cupricum se combine avec l'eau pour former un oxyde hydraté bleu $O\left\{\begin{matrix}Cu\\H\end{matrix}\right.$, mais il l'abandonne facilement, il suffit pour cela de le faire bouillir dans l'eau.

L'anhydride de cupricum se dissout dans l'ammoniaque, cette solution est d'un beau bleu de ciel, ce qui lui a fait donner le nom d'*eau céleste*. Si l'on verse de l'ammoniaque sur de l'anhydride de cupricum et si l'on bouche le vase sur-le-champ, l'anhydride s'y dissout peu; mais si l'on y ajoute seulement une goutte d'un sel d'ammonium, et si l'on agite, la liqueur prend à l'instant une belle couleur bleue. Ce fait semble prouver que cette liqueur ne doit pas être considérée comme une simple dissolution de l'anhydride dans l'ammoniaque, mais comme une dissolution d'un sous-sel de cupricum (Berzélius).

Il est insoluble dans les alcalis, mais par voie sèche, c'est-à-dire si on le fond avec un alcali, on obtient une masse bleue ou verte qui décompose l'eau. Cependant une solution concentrée de potasse ou de soude dissout l'oxyde hydraté et cette dissolution est bleue, mais par la chaleur elle se décompose et il se précipite de l'anhydride de cupricum.

L'anhydride de cupricum se dissout dans les verres et les colore en vert.

Si l'on chauffe un mélange intime de cuivre très-divisé avec du nitre et si l'on traite la masse par l'eau, on obtient une liqueur bleue qui, selon les chimistes, renferme un sel formé par un oxyde négatif de cuivre et par l'oxyde de potassium. Ce sel est très-peu stable, une faible chaleur le décompose en oxygène et anhydride de cupricum qui se précipite. On a donné à cet oxyde négatif formé par le cuivre et dont la composition est inconnue, le nom d'*acide cuivrique*.

§ 598. *Préparation.* — On peut préparer l'anhydride de cupricum par plusieurs procédés :

1° En chauffant, au contact de l'air et à une température peu élevée, du cuivre très-divisé.

2° En décomposant par le feu, soit l'oxyde de nitryle et de cupricum, soit l'oxyde de carbonyle et de cupricum.

3° On obtient l'oxyde hydraté en précipitant par la potasse un sel de cupricum.

2°. — GROUPE MERCURIQUE.

§ 599. — Ce groupe renferme deux oxydes analogues aux oxydes du groupe cuivrique, qui sont :

L'anhydride de mercurosum . . . . $O\begin{cases}Hg^2\\Hg^2\end{cases}$

L'anhydride de mercuricum . . . . $O\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases}$

ANHYDRIDE DE MERCUROSUM = $O\begin{cases}Hg^2\\Hg^2\end{cases}$

§ 600. *Synonymie.* — Protoxyde de mercure, oxydule de mercure, oxyde mercureux.

Mercure	96,17
Oxygène.	3,83
	100,00

soit 1 atome d'oxygène et 4 atomes de mercure.

L'anhydride de mercurosum se présente sous la forme d'une poudre noire insoluble dans l'eau, d'une densité de 10,69. Cet anhydride est très-peu stable, car la lumière, un frottement ou une température de 100° le décompose en mercure métallique et anhydride de mercuricum. C'est cependant une base puissante qui peut donner des sels bien définis et cristallisables.

On obtient l'anhydride de mercurosum en versant de la potasse dans un sel de mercurosum, l'anhydride se précipite.

ANHYDRIDE DE MERCURICUM = $O\begin{cases}Hg\\Hg\end{cases}$

§ 601. Il est formé de :

Mercure	92,60
Oxygène	7,40
	100,00

c'est-à-dire 1 atome d'oxygène et 2 atomes de mercure.

Synonymie. — Protoxyde de mercure, deutoxyde de mercure, oxyde mercurique.

Propriétés. — L'anhydride de mercuricum se présente sous deux états isomériques présentant chacun des propriétés différentes, l'un est rouge et l'autre est jaune.

§ 602. 1°. *Anhydride rouge.* — Il se présente sous la forme d'une poudre rouge, brillante, constituant des petites paillettes cristallines; sa densité est de 11,074. Tel qu'on l'obtient dans les laboratoires, il est souvent orangé. Il a une saveur âcre; il est sensiblement soluble dans l'eau tiède, et cette dissolution verdit les couleurs végétales. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il devient terne, violacé, mais il redevient rouge par le refroidissement. A une température de 400°, il se décompose en mercure et oxygène, la lumière le décompose lentement; il abandonne facilement son oxygène. L'anhydride de mercuricum rouge transforme le chlore en oxyde de chlore, et l'oxyde de bisulfuryle en oxydo de sulfuryle.

L'oxyde d'oxalyle en solution ne l'attaque pas. Il n'est pas attaqué au même degré que le jaune par le chlore, et il se produit alors du chloruro de mercuricum et de l'oxygène. La solution alcoolique de chlorure de mercuricum n'a pas d'action sur lui.

On peut le préparer par plusieurs procédés :

1°. En calcinant en vase clos l'oxyde de nitryle et de mercuricum à une chaleur ménagée.

2°. En chauffant du mercure dans un matras à long col à une température élevée et au contact de l'air.

3°. En décomposant par des lavages prolongés l'oxyde d'acétyle et de mercuricum (acétate de mercure) ou l'oxyde de nitryle et de mercure basique.

4°. En traitant par un alcali un oxydo-chlorure de mercure.

§ 603. 2°. *Anhydride jaune.*—Il se présente sous la forme d'une poudre jaune qui, examinée à la loupe, présente des petits globules arrondis. Le chlore l'attaque avec plus d'énergie quo l'oxyde rouge et il se forme de l'oxyde de chlore (voir § 363).

L'oxyde d'oxalyle (acide oxalique) en solution l'attaque à froid en donnant un sel d'oxalyle blanc. La solution alcoolique de chlorure de mercuricum le décompose par l'ébullition en donnant un oxydo-chlorure qui est noir.

On obtient l'anhydride jaune en versant de la potasse dans une solution d'un sel de mercuricum.

L'ammoniaque se combine à l'anhydride de mercuricum pour former une base double qui donne, avec les oxydes négatifs, des sels bien définis.

La formule brute de ce composé est : $3\,Hg^2O,Hg^2Az^2H^4 + 3\,H^2O$. On obtient ce corps en traitant l'anhydride de mercuricum par de l'ammoniaque concentré ; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on dessèche dans le vide au-dessus de l'oxyde de sulfuryle ; pendant cette dessication, il perd 2 molécules d'eau et devient brun ; vers 100° il perd la troisième molécule pour donner le composé anhydre :

$$3\,Hg^2O,Hg^2Az^2H^4$$

Ce composé joue le rôle d'une base, il peut faire la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels. Nous pouvons considérer ce composé comme un oxy-azoture, dérivant du type mixte $\begin{matrix} O^3 \\ Az^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} H^6 \\ H^2 \\ H^4 \end{matrix} \right.$ dans lequel 8 atomes d'hydrogène sont remplacés par 8 atomes de mercuricum, sa formule devient donc :

$$\begin{matrix} O^3 \\ Az^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Hg^8 \\ H^4 \end{matrix} \right.$$

Les sels formés par ce corps seraient représentés comme suit :

Sel de sulfuryle. . . . . . . $\begin{matrix} O^4 \\ Az^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} SO^2 \\ Hg^8 \\ H^4 \end{matrix} \right.$

Sel de nitryle . . . . $\begin{matrix} O^4 \\ Az^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Az^2O^4 \\ Hg^8 \\ H^4 \end{matrix} \right.$

Sel de carbonyle . . . . . . $\begin{matrix} O^4 \\ Az^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} CO \\ Hg^8 \\ H^4 \end{matrix} \right.$ etc.

3° — GROUPE ARGENTIQUE.

§ 604. Le groupe argentique comprend deux oxydes positifs correspondant aux oxydes des groupes cuivrique et mercurique, savoir :

L'anhydride d'argentosum . . . . $O \left\{ \begin{matrix} Ag^2 \\ Ag^2 \end{matrix} \right.$

L'oxyde d'argenticum
- Dérivé primaire . . . . . $O \left\{ \begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix} \right.$
- Dérivé secondaire. . . . . $O \left\{ \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix} \right.$

ANHYDRIDE D'ARGENTOSUM $= O \left\{ \begin{matrix} Ag^2 \\ Ag^2 \end{matrix} \right.$

§ 505. *Synonymie.* — Sous-oxyde, suboxyde d'argent, oxyde argenteux.



Ce composé est très-peu stable, une faible chaleur le décompose en oxygène et argent métallique. Il se présente sous la forme d'une poudre noire. Les oxydes négatifs le dédoublent en argent et anhydride d'argenticum lequel fait la double décomposition avec l'oxyde négatif pour former un sel d'argenticum.

Le chlorure d'hydrogène le décompose, il se forme de l'eau et du chlorure d'argentosum (Cl,Ag²).

$$2\,Cl,H + O\left\{\begin{matrix}Ag^2\\Ag^2\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\,Cl,Ag^2.$$

L'ammoniaque le décompose aussi très-facilement.

On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sur du citrate d'argenticum chauffé à 100°. Il se forme de l'eau et du citrate d'argentosum. On reprend la masse par l'eau, et on y verse de la potasse qui précipite de l'anhydride d'argentosum noir.

ANHYDRIDE D'ARGENTICUM $= O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$

§ 606. *Synonymie.* — Protoxyde d'argent. Oxyde argentique.

Il renferme :

Argent	93,11
Oxygène	6,89
	100,00

Propriétés. — L'anhydride d'argenticum est une poudre d'un brun foncé. Il se combine avec l'eau pour former un oxyde hydraté vert olive, qui perd facilement son eau pour se transformer en anhydride, une simple dessication à 60° suffit, il la perd même dans le vide.

L'anhydride d'argenticum constitue une base puissante qui sature les oxydes négatifs les plus faibles. Sa densité est de 7,143. Il est légèrement soluble dans l'eau, et cette dissolution possède une réaction alcaline très-prononcée.

Cet anhydride est décomposé par une faible chaleur en oxygène et argent métallique, la lumière le décompose en partie, il se dégage de l'oxygène et il reste de l'anhydride d'argentosum noir.

L'anhydride d'argenticum est insoluble dans les alcalis caustiques avec lesquels il ne se combine pas; mais il paraît se combiner avec l'anhydride de plomb, vis-à-vis duquel il joue le rôle d'oxyde négatif. Ainsi, si l'on mélange un excès de sel de plomb avec une dissolution d'un sel d'argenticum, et si l'on y verse de la potasse, on obtient un précipité



jaune d'oxyde d'argenticum et de plomb qui a pour formule : $O^3\left\{\begin{matrix}Ag^2\\Pb^4\end{matrix}\right.$.
Il se combine aussi avec d'autres oxydes positifs, et notamment ceux de manganèse, de fer et de cuivre.

§ 607. *Préparation.* — On prépare l'oxyde d'argenticum hydraté vert olive, en précipitant un sel d'argenticum par la potasse.

On obtient l'anhydride en faisant bouillir l'oxyde hydraté avec une dissolution de potasse. Comme l'oxyde de cupricum hydraté, il abandonne son eau au milieu de l'eau bouillante.

§ 608. *Argent fulminant.* — L'ammoniaque forme, avec l'oxyde d'argenticum, un composé très détonnant que l'on a appelé *Argent fulminant.* Il détonne dans l'eau chauffée à 100°, et lorsqu'il est sec, le frottement d'une barbe de plume suffit pour lui faire faire explosion. C'est un corps noir qu'on obtient en faisant digérer pendant plusieurs heures avec de l'ammoniaque, de l'anhydride d'argenticum récemment préparé, on décante le liquide et on dessèche le composé sur du papier buvard. On le prépare encore en dissolvant un sel d'argenticum dans l'ammoniaque, et en précipitant cette dissolution par la potasse.

L'argent fulminant est soluble dans l'ammoniaque. cette dissolution se décompose spontanément, il se dégage de l'azote et il se dépose de l'argent métallique.

Le chlorure d'hydrogène le décompose, il se produit du chlorure d'argent (Cl,Ag) et du chlorure d'ammonium (Cl,AzH^4).

Avec le sulfure d'hydrogène, il donne de l'oxyde de sulfuryle et d'argenticum ($O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ag^2\end{matrix}\right.$) et du sulfure d'ammonium et d'hydrogène ($S\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right.$).

L'oxyde de sulfuryle étendu le décompose aussi, et on obtient de l'oxyde de sulfuryle et d'argenticum, de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium ($O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\2AzH^4\end{matrix}\right.$), et il se dégage de l'azote.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la composition de l'argent fulminant. D'après les uns, c'est une combinaison directe de l'oxyde d'argenticum et d'oxyde d'ammonium :

$$O\left\{\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}Ag\\AzH^4\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

D'autres le considèrent comme un amidure d'argent :

$$O\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right. + 2Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 2Az\left\{\begin{matrix}Ag\\H\\H\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Nous admettons, avec la plupart des chimistes, que l'argent fulminant est un azoture d'argenticum, et que la réaction, qui se produit lors-

qu'on fait reagir l'ammoniaque sur l'oxyde d'argenticum est la suivante :

$$3\,O\begin{cases}Ag\\Ag\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + 2\,Az\begin{cases}Ag\\Ag\\Ag\end{cases}$$

Ammoniaque. Eau. Azoture d'argenticum.

F. --- SÉRIE PLATINIQUE.

§ 609. Nous diviserons les oxydes de la série platinique en sept groupes :

1° Le *groupe aurique.*
2° Le *groupe platinique.*
3° Le *groupe osmique.*
4° Le *groupe iridique.*
5° Le *groupe rhodique.*
6° Le *groupe palladique.*
7° Le *groupe ruthénique.*

1° — GROUPE AURIQUE.

§ 610. Ce groupe ne contient qu'un seul anhydride positif, c'est :

L'anhydride d'aurosum . . . . $O\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$

ANHYDRIDE D'AUROSUM $= O\begin{cases}Au\\Au\end{cases}$

§ 611. *Synonymie.* — Oxydule d'or, protoxyde d'or, oxyde aureux. Il contient :

Or	96,09
Oxygène	3,91
	100,00

L'anhydride d'aurosum se présente sous la forme d'une poudre d'un violet foncé, qui se décompose à 250° en oxygène et or métallique.

La lumière lui fait subir la même décomposition. Il est insoluble dans l'eau. Les oxydes négatifs même les plus puissants n'ont aucune action sur lui. Mais le chlorure d'hydrogène le décompose, il se forme de l'eau, du chlorure d'auricum (Cl^3,Au) et un dépôt d'or :

$$6\,Cl,H + 3\,O\begin{cases}Au\\Au\end{cases} = 3\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2\,Cl^3,Au}{2\,Au,Au}$$

On obtient une réaction semblable avec le bromure et l'iodure d'hydrogène.

L'oxyde d'aurosum est soluble dans les alcalis, lorsqu'il a été récemment précipité.

Avec l'ammoniaque, il donne de l'or fulminant (voir § 494).

On obtient l'oxyde d'aurosum en précipitant, par la potasse, une dissolution de chlorure d'aurosum. Il en reste toujours un peu en solution, on l'en précipite en saturant la liqueur par de l'oxyde de nitryle :

$$2\mathrm{Cl,Au} + \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{K}\\\mathrm{K}\end{cases} = 2\mathrm{Cl,K} + \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Au}\\\mathrm{Au}\end{cases}$$

On peut encore le préparer en versant une dissolution d'oxyde de nitryle et de mercurosum dans une dissolution étendue et neutre de chlorure d'auricum, et faisant bouillir, l'oxyde d'aurosum se précipite :

$$12\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{AzO^2}\\\mathrm{Hg}\end{cases} + 4\mathrm{Cl^3,Au} = \frac{12\mathrm{Cl,Hg}}{5\mathrm{O,O}} + \frac{2\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Au}\\\mathrm{Au}\end{cases}}{6\mathrm{AzO^2,AzO^2}}$$

2°. — GROUPE PLATINIQUE.

§ 612. Nous rangeons dans ce groupe, un oxyde analogue à l'oxyde d'aurosum, c'est :

$$\text{L'oxyde de platinosum}\begin{cases}\text{Dérivé secondaire} \;\ldots\ldots\; \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Pl}\\\mathrm{Pl}\end{cases}\\[2ex]\text{Dérivé primaire} \;\ldots\ldots\; \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Pl}\\\mathrm{H}\end{cases}\end{cases}$$

OXYDE DE PLATINOSUM $= \mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Pl}\\\mathrm{H}\end{cases}$

§ 613. *Synonymie.* — Protoxyde de platine, oxyde platineux.

Il contient :

Platine	92,49
Oxygène	7,51
	100,00

On ne connaît que l'oxyde de platinosum hydraté qui a pour formule : $\mathrm{O}\begin{cases}\mathrm{Pl}\\\mathrm{H}\end{cases}$.

C'est une poudre noire ; il est très-peu stable, la chaleur le décompose, il se dégage de l'eau et de l'oxygène et il reste du platine :

$$2O\begin{cases}Pl\\H\end{cases} + 2O\begin{cases}Pl\\H\end{cases} - 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2Pl,Pl}{O,O}$$

Il se dissout lentement dans les oxydes de nitryle, de sulfuryle et d'acétyle et les colore en brun. Il est décomposé par le chlorure d'hydrogène bouillant, en chlorure de platinicum et platino :

$$2O\begin{cases}Pl\\Pl\end{cases} + 4Cl,H = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{2Cl^2,Pl}{Pl,Pl}$$

On le prépare en précipitant, par la potasse, une dissolution de chlorure de platinosum (Cl,Pl). Le précipité d'oxyde hydraté qui se forme se redissout dans un excès de potasse et dans la soude. L'oxyde de sulfuryle le précipite de cette dissolution.

3°. — GROUPE OSMIQUE.

§ 614. Le groupe osmique contient un oxyde positif analogue aux oxydes des groupes précédents, savoir :

L'oxyde d'osmiosum { Dérivé secondaire. . . . $O\begin{cases}Os\\Os\end{cases}$; Dérivé primaire . . . . $O\begin{cases}Os\\H\end{cases}$ }

Il contient :

Osmium	92,56
Oxygène	7,44
	100,00

L'oxyde hydraté est une poudre d'un vert foncé qu'on obtient en précipitant par la potasse une dissolution de chlorure double d'osmiosum et de potassium $\left(Cl^2\begin{cases}Os\\K\end{cases}\right)$.

$$2Cl^2\begin{cases}Os\\K\end{cases} + O\begin{cases}K\\K\end{cases} = 4Cl,K + O\begin{cases}Os\\Os\end{cases}$$

Tous les corps avides d'oxygène, comme le carbone et l'hydrogène, le réduisent à l'état métallique, ce dernier le réduit même à froid.

Il fait la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels verts.

A la chaleur rouge, il se décompose en dégageant de l'eau ; si l'on opère au contact de l'air, il se transforme en anhydride d'osmyle (§ 498).

4°. — GROUPE IRIDIQUE.

§ 615. Nous rangeons dans ce groupe un oxyde positif nommé :

Oxyde d'iridiosum	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}Ir\\Ir\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Ir\\H\end{cases}$

Il renferme :

Iridium.	92.49
Oxygène	7.51
	100,00

On l'obtient en précipitant par un sel de carbonyle alcalin une dissolution de chlorure double d'iridiosum et de potassium $(Cl^2\begin{cases}Ir\\K\end{cases})$; il se dégage de l'oxyde de carbonyle. Le précipité gris-verdâtre ainsi obtenu est de l'oxyde hydraté $O\begin{cases}Ir\\H\end{cases}$. Il faut avoir soin de ne pas verser un excès de précipitant, parce que l'oxyde d'iridiosum hydraté est soluble dans les alcalis, qu'il colore en jaune verdâtre. Il perd son eau par la chaleur, mais on ne peut lui enlever son oxygène sans le mettre en présence d'un corps combustible comme l'hydrogène ou le carbone.

L'oxyde hydraté se combine avec les oxydes négatifs pour former des sels verts. Mais, par la calcination, il y devient insoluble.

5°. — GROUPE RHODIQUE.

§ 616. Le groupe rhodique renferme un seul oxyde positif, c'est :

L'oxyde de rhodiosum	Dérivé secondaire	$O\begin{cases}Rh\\Rh\end{cases}$
	Dérivé primaire	$O\begin{cases}Rh\\H\end{cases}$

Il contient :

Rhodium	86,71
Oxygène.	13,29
	100,00

On n'a pu l'isoler jusqu'aujourd'hui, il paraît se former lorsqu'on chauffe au contact de l'air de la poudre de rhodium ; il se transforme

rapidement en un oxyde intermédiaire de rhodiosum et de rhodicum. Il est appelé ordinairement protoxyde de rhodium, oxyde rhodeux.

6°. — GROUPE PALLADIQUE.

§ 617. Ce groupe contient un oxyde analogue aux précédents, savoir :

L'oxyde de palladiosum	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Pd\\H\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O\left\{\begin{matrix}Pd\\Pd\end{matrix}\right.$

Il est composé de :

Palladium	86,93
Oxygène	13,07
	100,00

Synonymie. — Protoxyde de palladium, oxyde palladeux.

On obtient l'anhydride en calcinant, à une chaleur modérée, l'oxyde de nitryle et de palladium. C'est une poudre d'un gris métallique, qui se décompose par la chaleur en oxygène et palladium. Il se dissout, mais lentement, dans les oxydes négatifs ; il ne se combine pas aux alcalis.

Quand on précipite un sel de palladium par un sel de carbonyle alcalin, on obtient un précipité brun foncé d'oxyde de palladiosum hydraté $O\left\{\begin{matrix}Pd\\H\end{matrix}\right.$, soluble par l'ébullition dans les oxydes négatifs. Contrairement à l'oxyde anhydre il se dissout dans les alcalis et dans l'ammoniaque.

7°. — GROUPE RUTHÉNIQUE.

§ 618. — Il renferme un oxyde qui est :

L'oxyde de ruthéniosum	Dérivé secondaire	$O\left\{\begin{matrix}Ru\\Ru\end{matrix}\right.$
	Dérivé primaire	$O\left\{\begin{matrix}Ru\\H\end{matrix}\right.$

On l'appelle encore protoxyde de ruthénium. Il est formé de :

Ruthénium	86,59
Oxygène	13,41
	100,00

On l'obtient en chauffant le chlorure de ruthéniosum (Cl,Ru) avec de l'oxyde de carbonyle et de sodium, dans un courant d'oxyde de carbonyle, et en lavant le résidu avec de l'eau.

C'est une poudre gris foncé, qui a l'éclat métallique, qui est insoluble dans les oxydes négatifs ; il est réduit par l'hydrogène même à la la température ordinaire.

II. — *DES OXYDES POSITIFS BIATOMIQUES.*

§ 619. Ces composés sont peu nombreux ; ils dérivent de deux molécules d'eau ; en remplaçant l'hydrogène par un radical positif biatomique; suivant que cette substitution portera sur tout l'hydrogène ou sur une partie seulement de l'hydrogène, on obtiendra :

Les *dérivés secondaires* ou *anhydrides.*

Les *dérivés primaires* ou *oxydes hydratés.*

Les oxydes positifs biatomiques ont pour formule générale :

Les dérivés secondaires. . . . . $O^2\begin{cases}M\\M\end{cases}$

Les dérivés primaires. . . . . $O^2\begin{cases}M\\H^2\end{cases}$

Ils peuvent faire la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels.

Nous les diviserons en deux séries.

A. — La *série molybdique.*

B. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE MOLYBDIQUE.

§ 620. — Nous subdivisons la série molybdique en trois groupes ;

1° Le *groupe molybdique.*

2° Le *groupe tungstique.*

3° Le *groupe vanadique.*

1° — GROUPE MOLYBDIQUE.

§ 621. — Le groupe molybdique contient un seul oxyde positif biatomique, c'est :

L'oxyde de molybdicum $\begin{cases}\text{Dérivé primaire . . . . .} & O^2\begin{cases}Mo\\H^2\end{cases}\\ \text{Dérivé secondaire. . . . .} & O^2\begin{cases}Mo\\Mo\end{cases}\end{cases}$

ANHYDRIDE DE MOLYBDICUM $= O^2\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.$

§ 622. — Ce composé renferme :

Molybdène	74.88
Oxygène	25,12
	100,00

Synonymie. — Deutoxyde de molybdène.

On obtient l'anhydride en calcinant dans un creuset de platine couvert, soit l'oxyde de molybdyle et d'ammonium, soit un mélange de chlorure d'ammonium et d'oxyde de molybdyle et de sodium :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Mo^2O^2\\2\,AzH^4\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Mo^2O^2\\2\,AzH^4\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right. + \frac{2\,O^2\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right.}{0,0}$$

Oxyde de molybdyle et d'ammonium.

Dans le second cas, il se produit d'abord du chlorure de sodium et de l'oxyde de molybdyle et d'ammonium ; ce dernier est ensuite décomposé comme il vient d'être dit. On reprend par l'eau qui dissout le chlorure de sodium. L'anhydride de molybdicum reste sous la forme d'une poudre noire que l'on fait bouillir avec de la potasse pour le débarasser de l'anhydride de molybdyle qu'il pourrait contenir ; on filtre et on lave. Sa densité est 5,666. Il est insoluble dans les oxydes négatifs. L'oxyde de sulfuryle en dissout une très-petite quantité. L'oxyde de nitryle l'oxyde et le transforme en oxyde de molybdyle. Il est insoluble dans le chlorure d'hydrogène et le fluorure d'hydrogène, ainsi que dans la potasse. Mais par voie sèche et au contact de l'air, la potasse forme avec lui de l'oxyde de molybdyle et de potassium :

$$2\,O^2\left\{\begin{matrix}Mo\\Mo\end{matrix}\right. + \frac{2\,O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.}{0,0} = 2\,O^2\left\{\begin{matrix}Mo^2O^2\\K^2\end{matrix}\right.$$

Il se comporte donc comme le manganyle et il serait peut-être plus rationnel de le considérer comme un radical et non comme un oxyde positif, ainsi comme nous l'avons dit au § 284.

On prepare l'oxyde hydraté en faisant digérer une dissolution d'oxyde de molybdyle dans le chlorure d'hydrogène avec du cuivre ; il se produit du chlorure de cupricum (Cl,Cu) et du chlorure de molybdicum (Cl^2,Mo). En y versant de l'ammoniaque en excès, l'oxyde hydraté se précipite en rouge-brunâtre. On le dessèche dans le vide.

Au contact de l'air, cet oxyde hydraté absorbe de l'oxygène pour se

transformer en oxyde de molybdyle et de molybdicum $O^2\begin{cases}(Mo^2O^2)^2 \\ Mo\end{cases}$.

Lorsqu'on le chauffe dans le vide, il perd son eau et se transforme en anhydride brun. Cet oxyde est insoluble dans les alcalis, mais il se dissout dans les sels de carbonyle alcalins. Si l'on abandonne cette dissolution au contact de l'air, elle se transforme en oxyde de molybdyle et du métal alcalin. La dissolution dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium est précipitée par l'ébullition.

2° — GROUPE TUNGSTIQUE.

§ 623. — Ce groupe ne contient qu'un seul oxyde biatomique analogue à l'oxyde de molybdicum, c'est:

L'oxyde de tungsticum { Dérivé primaire . . . . . $O^2\begin{cases}Tg \\ H^2\end{cases}$; Dérivé secondaire. . . . . $O^2\begin{cases}Tg \\ Tg\end{cases}$ }

ANHYDRIDE DE TUNGSTICUM $= O^2\begin{cases}Tg \\ Tg\end{cases}$

§ 624. *Synonymie.* — Deutoxyde de tungstène, oxyde tungstique.

On a trouvé pour sa composition :

Tungstène.	85,60
Oxygène	14 40
	100,00

soit 2 atomes de tungstène et 2 atomes d'oxygène.

Propriétés. — L'anhydride de tungsticum est un corps solide, pulvérulent, d'une couleur rouge-brunâtre. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle et se transforme en oxyde de tungstyle. Il ne fait la double composition ni avec les oxydes négatifs ni avec les bases. Si on le fait bouillir avec de la potasse, il absorbe de l'oxygène et on obtient de l'oxyde de tungstyle et de potassium, il prend alors de l'oxygène à l'eau et il se dégage de l'hydrogène.

On peut le préparer par plusieurs procédés :

1° En réduisant l'oxyde de tungstyle par un courant d'hydrogène à la chaleur rouge naissant.

2° D'après Wœhler, son meilleur mode de préparation consiste à fondre le Wolfram naturel (§ 452) avec de l'oxyde de carbonyle et de potas-

sium, on traite la matière par l'eau pour dissoudre le sel de tungstyle alcalin et on filtre. On ajoute à la liqueur 1 1/2 partie de chlorure d'ammonium, on evapore à sec et on grille le résidu au contact de l'air; il reste un mélange d'oxyde de tungsticum et de chlorure de potassium. On reprend par l'eau qui dissout ce dernier et laisse de l'oxyde de tungsticum qu'on recueille sur un filtre et que l'on fait digérer avec de la potasse pour enlever toutes traces d'oxyde de tungstyle.

5° On obtient l'oxyde hydraté en traitant l'oxyde de tungstyle par du chlorure d hydrogène et en mettant une lame de zinc dans la liqueur. Ainsi préparé, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air; il se comporte donc comme l'oxyde de molybdicum.

3°. — GROUPE VANADIQUE.

§ 625. Ce groupe renferme un seul oxyde appelé par les chimistes deutoxyde de vanadium, et que nous nommons :

Oxyde de vanadicum	Dérivé primaire	$O^2\begin{cases}Vd\\H^2\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O^2\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases}$

ANHYDRIDE DE VANADICUM $= O^2\begin{cases}Vd\\Vd\end{cases}$.

§ 626. Ce composé renferme :

Vanadium	81,07
Oxygène.	18,93
	100,00

soit 2 atomes de vanadium et 2 atomes d'oxygène.

On obtient l'oxyde hydraté en précipitant un sel de vanadicum par la potasse; on lave le précipité à l'abri de l'air et on le dessèche dans le vide. Il est blanc mais il devient brun par la dessication. Il fait la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels; mais en présence des bases puissantes il peut jouer le rôle d'oxyde négatif pour donner des sels de vanadicum. Au contact de l'air il devient verdâtre, il en absorbe l'oxygène pour se transformer en oxyde de vanadyle et de vanadicum : $O^2\begin{cases}Vd^2O^2\\Vd\end{cases}$ ou $O^3\begin{cases}2\,Vd^2O^2\\Vd\end{cases}$. L'oxyde de vanadicum est insoluble dans l'eau; il se dissout dans les sels de carbonyle alcalins en se combinant avec l'alcali.

B. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 627. Nous subdivisons la série platinique en sept groupes :

1° Le *groupe aurique.*
2° Le *groupe platinique.*
3° Le *groupe osmique.*
4° Le *groupe iridique.*
5° Le *groupe rhodique.*
6° Le *groupe palladique.*
7° Le *groupe ruthénique.*

1°. — GROUPE AURIQUE.

§ 628. On connait un oxyde d'or correspondant à l'oxyde de platinicum et qui aurait pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Au\\Au\end{matrix}\right.$. Il se forme par l'action du chlorure d'étain ou de certaines matières organiques sur le chlorure d'or Cl^3,Au.

2°. — GROUPE PLATINIQUE.

§ 629. Le groupe platinique contient un oxyde positif biatomique, c'est :

$$\text{L'oxyde de platinicum}\left\{\begin{matrix}\text{Dérivé primaire. . . . .} & O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\H^2\end{matrix}\right.\\ \text{Dérivé secondaire . . . .} & O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

ANHYDRIDE DE PLATINICUM $= O^2\left\{\begin{matrix}Pl\\Pl\end{matrix}\right.$

§ 630. *Synonymie.* — Bioxyde de platine, oxyde platinique. Il renferme :

Platine	86,03
Oxygène.	13,97
	100,00

Propriétés. — On connaît l'anhydride et l'oxyde hydraté ; le premier est noir, tandis que le second est rouge-brunâtre.

Une température peu élevée le décompose en oxygène et platine métallique ; il est aussi réduit par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène, comme le carbone et l'hydrogène.

Il fait la double décomposition avec les oxydes négatifs forts pour

former des sels qui sont bruns. Cependant il peut jouer le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis des alcalis, des terres alcalines et de certains oxydes positifs, avec lesquels il se combine pour former des sels.

On le prépare en faisant bouillir du chlorure de platinicum avec de la potasse en excès jusqu'à ce que le précipité de chlorure de platinicum et de potassium ($Cl^3\left\{\begin{matrix}Pl\\K\end{matrix}\right.$), qui se forme d'abord, soit redissout dans un excès d'alcali à l'état d'oxyde double de platinicum et de potassium ($O^3\left\{\begin{matrix}Pl^2\\K^2\end{matrix}\right.$). On verse alors dans la liqueur de l'oxyde d'acétyle qui précipite l'oxyde hydraté sous forme d'une masse floconneuse, rouge-brunâtre.

On l'obtient encore en traitant l'oxyde de nitryle et de platinicum ou l'oxyde de sulfuryle et de platinicum par la moitié de la potasse qui serait nécessaire pour le précipiter complètement; le précipité est brun, volumineux et renferme 2 molécules d'eau.

§ 631. — L'oxyde de platinicum forme avec l'ammoniaque une combinaison explosive connue sous le nom de *platine fulminant*, il a été découvert par Dœvy. C'est une poudre d'un brun foncé qui détonne à 214°, insoluble dans l'eau, l'oxyde de nitryle et le chlorure d'hydrogène; mais elle se dissout dans l'oxyde de sulfuryle. Elle ne détonne pas par le choc ou la percussion. On l'obtient en décomposant le chlorure multiple de platinicum et d'ammonium par la potasse, ou bien en précipitant par l'ammoniaque une dissolution d'oxyde de sulfuryle et de platinicum, il se produit un précipité de sel basique que l'on décompose en le faisant digérer dans une dissolution étendue de soude caustique; il reste alors du platine fulminant parfaitement pur.

3°. — GROUPE OSMIQUE.

§ 632. — Le groupe osmique renferme un oxyde correspondant à l'oxyde de platinicum et qui est:

L'oxyde d'osmicum	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Os\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^2\left\{\begin{matrix}Os\\Os\end{matrix}\right.$

Il contient:

Osmium	86,14
Oxygène	13,86
	100,00

§ 633. *Synonymie.* — Bioxyde d'osmium, oxyde osmique.

On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'osmium en poudre et de chlorure de potassium ; on obtient ainsi du chlorure double d'osmicum et de potassium. On le dissout dans l'eau et on y ajoute de l'oxyde de carbonyle et de potassium ou de sodium en excès ; à froid, l'oxyde d'osmicum se précipite peu à peu, à chaud, la précipitation a lieu sur-le-champ, et si l'on fait bouillir, presque tout l'oxyde se précipite. Le précipité paraît d'abord brun, mais lorsqu'il est rassemblé, il est noir.

On obtient l'anhydride, en chauffant dans une cornue un mélange de chlorure multiple et d'oxyde de carbonyle et de sodium. On traite ensuite par l'eau qui laisse de l'oxyde d'osmicum insoluble. L'anhydride d'osmicum n'est pas décomposé par la chaleur à l'abri de l'air ; mais au contact de l'air, il passe à un degré supérieur d'oxydation et se volatilise.

L'oxyde d'osmicum est réduit à froid par l'hydrogène ; quand on le chauffe avec les corps combustibles il détonne. Il n'est pas soluble dans les oxydes négatifs ; cependant, au moment de sa formation, il peut se combiner aux oxydes négatifs pour former des sels.

4°. — GROUPE IRIDIQUE.

§ 634. — Ce groupe contient un oxyde analogue aux précédents, c'est :

L'oxyde d'iridicum	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Ir\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Ir\\Ir\end{matrix}\right.$

Ce composé renferme :

Iridium	86,04
Oxygène	13,96
	100,00

On le prépare en traitant par la potasse une dissolution de chlorure d'iridium Cl^3,Ir^2 ; on chauffe au contact de l'air, la liqueur se colore en bleu, absorbe de l'oxygène et il se précipite de l'oxyde d'iridicum hydraté $O^2\left\{\begin{matrix}Ir\\H^2\end{matrix}\right.$.

On l'obtient encore en dissolvant dans la potasse l'oxyde d'iridium hydraté triatomique $O^3\left\{\begin{matrix}Ir^2\\H^3\end{matrix}\right.$; on y verse un acide qui y produit un précipité bleu-verdâtre qui, au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et devient bleu indigo.

5°. — GROUPE RHODIQUE.

§ 635. — On ne connait pas jusqu'aujourd'hui d'oxyde de rhodium biatomique analogue aux précédents; cependant il est à supposer qu'il existe.

6°. — GROUPE PALLADIQUE.

§ 637. — Le groupe palladique renferme un oxyde :

L'oxyde de palladicum	Dérivé primaire.	$O^2\begin{cases}Pd\\H^2\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O^2\begin{cases}Pd\\Pd\end{cases}$

Synonymie. — Bioxyde de palladium, oxyde palladique. Il contient :

Palladium	76,89
Oxygène.	23,11
	100,00

On prépare l'oxyde hydraté en prenant du chlorure double de palladicum et de potassium et versant dessus, par petites portions, un excès de potasse ou d'oxyde de carbonyle et de potassium ; il se sépare un corps brun-jaunâtre composé d'oxyde de palladicum et d'alcali. Si l'on fait bouillir la dissolution alcaline do chlorure, tout l'oxyde se sépare à l'état d'anhydride. L'oxyde préparé par ces deux procédés, contient toujours de l'alcali qu'on ne peut lui enlever complètement.

Si on lave l'oxyde hydraté à l'eau bouillante, il perd une grande partie de son eau et il devient noir. Lorsqu'on chauffe l'oxyde hydraté sec, il se décompose avec violence, l'eau se dégage, il perd une partie de son oxygène pour se transformer en oxyde de palladosum $O\begin{cases}Pd\\Pd\end{cases}$, lequel est lui-même réduit par une chaleur plus forte.

L'oxyde de palladicum quoiqu'il renferme de la potasse se dissout très-difficilement dans les oxydes négatifs. Avec le chlorure d'hydrogène étendu, il dégage du chlore.

7°. — GROUPE RUTHÉNIQUE.

§ 638. — Ce groupe contient un oxyde positif biatomique :

L'oxyde de ruthénicum	Dérivé primaire.	$O^2\begin{cases}Ru\\H^2\end{cases}$
	Dérivé secondaire	$O^2\begin{cases}Ru\\Ru\end{cases}$

Ce composé contient :

Ruthénium . . .	61,77
Oxygène	38,23
	100,00

On le prépare en faisant bouillir avec de l'oxyde de nitryle, le sulfure de ruthénium obtenu en précipitant le chlorure de ruthénium (Cl^3,Ru^2) par le sulfure d'hydrogène. On obtient une dissolution jaune d'oxyde de sulfuryle et de ruthénicum qu'on décompose par un alcali ; on lave le précipité et on le calcine. L'anhydride de ruthénicum ainsi obtenu est bleu-verdâtre avec un aspect métallique.

III. — *DES OXYDES POSITIFS TRIATOMIQUES.*

§ 639. — Les oxydes positifs triatomiques dérivent de trois molécules d'eau $O^3\left\{\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right.$, en substituant à l'hydrogène un radical positif ; suivant que la substitution porte sur une partie seulement ou sur tout l'hydrogène, on obtient :

Les *dérivés primaires* ou *oxydes hydratés.*

Les *dérivés secondaires* ou *anhydrides.*

Les oxydes positifs triatomiques ont pour formule générale :

Les dérivés primaires. . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}M^2\\H^3\end{matrix}\right.$

Les dérivés secondaires . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}M^2\\M^2\end{matrix}\right.$

Ces composés peuvent faire la double décomposition avec les oxydes négatifs pour former des sels ; mais ils diffèrent des oxydes positifs monatomiques, en ce que, en présence des bases puissantes, ils peuvent jouer le rôle d'oxydes négatifs. C'est cette propriété qui leur a fait donner par Dumas le nom d'oxydes indifférents.

Nous les diviserons en trois séries :

A. — La *série aluminique.*

B. — La *série ferrique.*

C. — La *série platinique.*

A. — SÉRIE ALUMINIQUE.

§ 640. — Dans cette série nous comprenons les oxydes positifs triatomiques formés par les métaux positifs de la troisième série ; nous la subdiviserons donc en neuf groupes, comprenant chacun un oxyde positif :

1° Le *groupe aluminique.*
2° Le *groupe glucinique.*
3° Le *groupe zirconique.*
4° Le *groupe thorique.*
5° Le *groupe yttrique.*
6° Le *groupe lanthanique.*
7° Le *groupe didymique.*
8° Le *groupe erbique.*
9° Le *groupe terbique.*

On a considéré comme triatomiques, les oxydes positifs formés par les métaux de la troisième série, parce qu'ils sont isomorphes avec les oxydes triatomiques de la série ferrique; ils forment des sels qui cristallisent de la même manière, et ils peuvent se substituer mutuellement dans les différentes combinaisons sans altérer la forme cristalline du sel.

Ces oxydes ne sont pas décomposés par le charbon seul, mais ils sont décomposés par le chlore en présence du charbon.

Ces oxydes sont connus généralement sous le nom de *terres.*

1°. — GROUPE ALUMINIQUE.

§ 641. — Ce groupe comprend un oxyde triatomique, c'est:

L'oxyde d'aluminicum
- Dérivé primaire . . . . $O^3\begin{cases}Al^2\\H^3\end{cases}$
- Dérivé secondaire . . . . $O^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases}$

ANHYDRIDE D'ALUMINICUM $= O^3\begin{cases}Al^2\\Al^2\end{cases}$

§ 642. *Synonymie.* — Oxyde d'aluminium, oxyde aluminique; on le connaît généralement sous le nom d'*alumine.*

Il est composé de :

Aluminium	53,26
Oxygène	46,74
	100,00

soit 4 atomes d'aluminium et 3 atomes d'oxygène.

§ 643. *Propriétés physiques.* — Tel qu'on le prépare dans les laboratoires, l'anhydride d'aluminicum est une poudre blanche, légère, qui happe à la langue, il n'a ni odeur, ni saveur. Il est fixe aux feux de nos forges et c'est lui qui communique cette infusibilité aux terres réfrac-

taires dans lesquelles il se trouvo ; mais il se ramollit au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Sa densité varie de 3,9 à 3,97.

Propriétés chimiques.—L'alumine n'est décomposée par aucun métal, le chlore la décompose au rouge en présence du charbon (§ 508).

L'anhydride est complètement insoluble dans l'eau, mais il peut s'y combiner pour former un oxyde hydraté $O^3\left\{\begin{matrix}Al^2\\H^3\end{matrix}\right.$; il absorbe l'humidité de l'air au point que son poids peut augmenter de 15 pour cent. On a mis à profit cette propriété en agriculture, car c'est l'alumine qui, se trouvant dans les terres cultivées, leur conserve l'humidité nécessaire à la végétation.

L'oxydo d'aluminicum hydraté humide est blanc ; par la dessication il devient translucide, incolore. A la chaleur rouge, il perd son eau, pour se transformer en anhydride. L'alumine hydratée absorde les substances organiques avec une grande puissance ; elle se combine aux matières colorantes pour former avec elles des précipités différemmemt colorés appelés *laques*. C'est pourquoi les teinturiers emploient comme mordant un sel d'aluminicum.

D'après Malagutti et Durocher, l'alumine hydratée n'est pas complètement insoluble dans l'eau.

L'oxyde d'aluminicum hydraté humide se dissout très-facilement dans les oxydes négatifs et le chlorure d'hydrogène ; quand il est désséché, la dissolution s'y fait plus difficilement, et l'alumine anhydre calcinée y est devenue complètement insoluble. Cependant lorsqu'on la laisse digérer pendant longtemps dans du chlorure d'hydrogène, ou bien lorsqu'on la chauffe avec de l'oxyde de sulfuryle étendu de son poids d'eau, elle se dissout et on obtient : avec le premier du chloruro d'alminicum (Cl^3. Al^2) et avec le second de l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum, tous deux solubles dans l'eau.

L'alumine joue le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis des bases puissantes, c'est ainsi qu'elle se dissout en grande quantité dans la potasse, la soude et même dans la baryte et la strontiane ; elle s'y combine pour former des sels solubles. L'ammoniaque ne la dissout qu'en très-petite quantité. L'oxyde de carbonyle et d'ammonium né la dissout pas.

L'alumine forme avec la magnésie et l'oxyde de zinc des composés que l'on rencontre dans la nature, connus sous les noms de *rubis, spinelle* et *gahnite*. Ce sont des pierres précieuses très-dures. L'oxyde d'aluminicum et de magnésium (spinelle) est rouge et assez estimé. La gahnite ou oxyde d'alminicum et de zinc est verte.

On peut préparer l'alumine magnésifère en précipitant ensemble ces deux oxydes d'une dissolution mélangée de deux sels. Si l'on dissout ce

composé rouge de fer dans du chlorure d'hydrogène concentré, il reste une poudre blanche qui est de l'oxyde d'aluminicum et de magnésium pur $O^2\left\{\begin{matrix} Al^2 \\ Mg \end{matrix}\right.$.

§ 644. *Préparation.* — On prépare l'alumine pure en calcinant au rouge l'alun ammoniacal $O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ AzH^4 \\ 2/3Al \end{matrix}\right.$ (oxyde de sulfuryle, d'ammonium et d'aluminicum); on obtient d'abord de l'oxyde de sulfuryle et d'ammonium et de l'oxyde de sulfuryle et d'aluminicum :

$$6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ AzH^4 \\ 2/3Al \end{matrix}\right. + 6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ AzH^4 \\ 2/3Al \end{matrix}\right. = 6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ 2AzH^4 \end{matrix}\right. + 6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ 4/3Al \end{matrix}\right.$$

Oxyde de sulfuryle et d'ammonium.

Mais ce dernier se dédouble par la chaleur en anhydride d'aluminicum et anhydride de sulfuryle qui se dédouble lui-même en anhydride de bisulfuryle et oxygène :

$$3O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ 4/3Al \end{matrix}\right. + 3O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ 4/3Al \end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix} Al^2 \\ Al^2 \end{matrix}\right. + \frac{6O,SO}{5O,O}$$

On peut encore l'obtenir au moyen de l'alun du commerce (oxyde de sulfuryle, de potassium et d'aluminicum $O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K \\ 2/3Al \end{matrix}\right)$, purifié par plusieurs cristallisations. On le dissout dans l'eau bouillante, on y verse de l'oxyde de carbonyle et de potassium en excès, et l'on chauffe à une douce chaleur. Il se précipite de l'alumine hydratée qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave très-bien. Pour la purifier, on la redissout dans le chlorure d'hydrogène, on filtre la dissolution, puis on y verse de l'ammoniaque en excès qui reprécipite l'alumine exempte de sel de carbonyle alcalin. On filtre et on lave le précipité :

$$6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K \\ 2/3Al \end{matrix}\right. + 3O^2\left\{\begin{matrix} CO \\ K^2 \end{matrix}\right. = 6O^2\left\{\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right. + \frac{O^3\left\{\begin{matrix} Al^2 \\ Al^2 \end{matrix}\right.}{3O,CO}$$

Oxyde de sulfuryle, de potassium et d'aluminicum.	Oxyde de carbonyle et de potassium.	Oxyde de sulfuryle et de potassium.	Anhydride d'aluminicum, plus oxyde de carbonyle.

Pour la transformer en anhydride, il faut calciner au rouge l'oxyde hydraté ainsi obtenu.

§ 645. *Etat naturel.* — On rencontre l'alumine dans la nature, sous forme de pierres d'une grande dureté, d'une densité considérable et dont

plusieurs sont recherchées comme pierres précieuses. L'alumine pure, incolore, est appelée *Corindon*. Il est très-dur, on en connait trois variétés qui sont :

La *thélésie*, que l'on nomme rubis quand elle est rouge et saphir quand elle est bleue.

L'*Harmophane* qui est jaune, avec un éclat terne, on ne s'en sert pas en bijouterie.

L'*émeri* qui se présente sous forme de masse à texture grenue, peu clivable, il sert à polir les pierres précieuses et les glaces.

Ces diverses colorations sont dues à la présence d'oxydes métalliques.

On rencontre aussi dans la nature l'alumine hydratée sous le nom de *diaspore*. C'est une petite masse lamellaire, d'une couleur un peu jaunâtre; chauffé au chalumeau elle se divise en petites lamelles qui s'éparpillent dans l'air. Il est plus tendre que les précédents.

On trouve encore dans la nature un minéral appelé *pléonaste* qui est un oxyde d'aluminicum, de magnésium et de fer, il est noir.

§ 646. *Oxyde d'aluminicum et de potassium.* — Ce sel qui résulte de la combinaison de l'alumine et de la potasse, a pour formule $O^2\left\{\begin{matrix}Al^2\\K\end{matrix}\right.$.

On l'obtient cristallisé en évaporant lentement une dissolution d'alumine dans la potasse. On obtient des cristaux blancs d'une saveur sucrée. L'alumine forme une combinaison analogue avec la soude.

2° — GROUPE GLUCINIQUE.

§ 647. Le groupe glucinique renferme un oxyde nommé ordinairement *glucine, oxyde de glucinium, oxyde glucinique;* c'est :

L'oxyde de glucinicum	Dérivé primaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Gl^2\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Gl^2\\Gl^2\end{matrix}\right.$

Il contient :

Glucinium	36,74
Oxygène	63,26
	100,00

La glucine ressemble beaucoup à l'alumine ; elle ne durcit pas au feu comme l'alumine. Sa densité est de 2,967. Elle est insoluble dans l'eau, mais comme l'alumine elle se dissout dans les alcalis à l'exception de l'ammoniaque; par l'ébullition, ces dissolutions déposent complètement la glucine. Elle se dissout aussi dans les sels de carbonyle de potassium,

de sodium et surtout d'ammonium, mais contrairement à l'alumine elle ne donne pas d'alun avec l'oxyde de sulfuryle et la potasse. Elle a plus d'affinité pour les acides que l'alumine. et elle donne lieu à des sels sucrés et astringents.

Elle décompose à chaud les sels d'ammonium et se substitue à l'ammoniaque.

On connaît aussi un oxyde de glucinicum hydraté, que l'on obtient en précipitant le chlorure de glucinicum par un excès d'ammoniaque. C'est une poudre blanche qui diffère de l'alumine hydratée en ce qu'elle absorbe l'oxyde de carbonyle.

§ 648. *Préparation.* — On retire la glucine de l'*émeraude* qui est un oxyde de silicium, d'aluminicum et de glucinicum $O^9\left\{\begin{matrix}Si^3\\Al^4\\Gl^2\end{matrix}\right.$, renfermant un peu de fer, de chaux et de chrôme. On la réduit en poudre très-fine que l'on mélange avec 3 parties d'oxyde de carbonyle et de potassium, on fond le mélange dans un creuset de platine. Il se produit de l'oxyde de silicium et de potassium soluble, de la glucine et de l'alumine insolubles :

$$2O^9\left\{\begin{matrix}Si^3\\Al^4\\Gl^2\end{matrix}\right. + 9O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 6O^3\left\{\begin{matrix}Si\\K^3\end{matrix}\right. + \frac{O^3\left\{\begin{matrix}Gl^2\\Gl^2\end{matrix}\right.}{2O^3\left\{\begin{matrix}Al^2\\Al^2\end{matrix}\right.}$$

On dissout la masse calcinée dans du chlorure d'hydrogène et on évapore doucement à sec pour rendre la silice insoluble. On reprend par l'eau et on filtre :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Gl^2\\Gl^2\end{matrix}\right. + 6Cl,H = 3O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \underset{\text{Chlorure de glucinicum.}}{2Cl^3,Gl^2}$$

L'alumine se comporte comme la glucine.

La liqueur qui contient du chlorure d'aluminicum et du chlorure de glucinicum ainsi qu'un peu de chlorure de fer et d'autres métaux, est précipitée par un excès d'ammoniaque. On filtre et on reprend le précipité par la potasse caustique qui laisse indissout l'oxyde de fer.

On sature la liqueur filtrée par du chlorure d'hydrogène, puis on y verse de l'ammoniaque qui précipite la glucine et l'alumine :

$$2Cl^3,Gl^2 + 3O\left\{\begin{matrix}AzH^4\\AzH^4\end{matrix}\right. = 6Cl,AzH^4 + O^3\left\{\begin{matrix}Gl^2\\Gl^2\end{matrix}\right.$$

On les délaye dans l'eau et on y fait passer un courant d'anhydride

de bisulfuryle qui dissout les deux oxydes ; alors on fait bouillir la liqueur tant qu'il se dégage du gaz anhydride de bisulfuryle. L'alumine se précipite à l'état de sel de bisulfuryle basique, tandis que la glucine reste en solution. On filtre, et on précipite ensuite la glucine de la liqueur par l'ammoniaque.

§ 649. *Etat naturel.* — On rencontre la glucine, comme nous venons de le voir, dans l'éméraude. On trouve aussi dans la nature un minéral appelé *cymophane* qui est un oxyde d'aluminicum et de glucinicum, il est vert, avec un éclat vitreux parfois assez brillant.

2°. — GROUPE ZIRCONIQUE.

§ 650. Nous rangeons dans ce groupe :

L'oxyde de zirconicum { Dérivé primaire . . . . . $O^3\begin{cases}Zr^2\\H^3\end{cases}$; Dérivé secondaire. . . . . $O^3\begin{cases}Zr^2\\Zr^2\end{cases}$

Il est composé de :

Zirconium	73,69
Oxygène.	26,31
	100,00

Synonymie. — *Zircone, oxyde de zirconium, oxyde zirconique.*

§ 651. La zircone est une poudre blanche, inodore, insipide. Elle est infusible ; si on la calcine au rouge, elle prend un éclat très-brillant.

Lorsque la zircone a été rougie au feu, elle devient insoluble dans les oxydes négatifs à l'exception de l'oxyde de sulfuryle concentré ; elle se dissout dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium et dans les sels de carbonyle acides alcalins.

On la retire d'un minérai appelé *zircon* qui est un oxyde de silicium et de zirconicum que l'on trouve dans les roches plutoniennes de la Norwège, sur les bords du Rhin et dans les sables qui charrient d'autres pierres précieuses.

On mélange le zircon réduit en poudre fine avec trois fois son poids d'oxyde de carbonyle et de potassium ; et on fait rougir le mélange dans un creuset de platine. On reprend la masse par du chlorure d'hydrogène étendu, on évapore à sec pour rendre la silice insoluble ; on traite la matière par l'eau et on filtre pour séparer la silice. On précipite la zircone de la liqueur par l'ammoniaque. Pour séparer l'oxyde de ferricum qui est en même temps précipité, on traite le précipité par l'oxyde d'oxalyle

qui dissout l'oxydo do ferricum seul. Le résidu calciné donne la zircone pure.

3°. — GROUPE THORIQUE.

§ 652. — Ce groupe contient un seul oxyde, c'est :

L'oxyde de thoricum	Dérivé primaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Th^2\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Th^2\\Th^2\end{matrix}\right.$

Synonymie. — *Oxyde de thoricum, oxyde thorique, thorine.* Il renferme :

Thorium	88,16
Oxygène	11,84
	100,00

§ 653. — La thorine est une poudre blanche, d'une grande densité, elle est de 9,402. Elle est irréductible par le potassium.

La thorine est insoluble dans l'eau, mais elle peut s'y combiner pour former un oxyde hydraté analogue à l'alumine hydratée. Il est gélatineux, il absorbo l'oxyde de carbonyle de l'air, ce qui fait qu'on doit le dessécher dans le vide. Lorsqu'il est encore humide, il se dissout dans les oxydes négatifs, les sels de carbonyle alcalins et d'ammonium; mais il est insoluble dans les alcalis. L'ammoniaque ne le précipite pas de sa dissolution saturée dans l'oxyde de carbonyle et d'ammonium. On prépare l'oxyde hydraté en précipitant un sel de thoricum par un excès do potasse caustique. Il perd son eau par la calcination; mais la thorine calcinée n'est plus soluble dans les oxydes négatifs, à l'exception de l'oxydo de sulfuryle.

On retire la thorine d'un minérai noir, brillant, appelé *thorite*; c'est un oxyde de silicium et de thoricum mélangé d'autres bases et que l'on trouve en Norwège. On fait digérer le minérai en poudre dans du chlorure d'hydrogène, la masse se réduit en une gelée jaune que l'on dessèche au bain marie. On reprend la masse par l'eau et on y fait passer un courant de sulfure d'hydrogène qui précipite l'étain et le plomb à l'état do sulfure. On filtre, et on y verse de l'ammoniaque qui précipito la thorine avec les oxydes de fer et de manganèse. On redissout le précipité dans l'oxyde de sulfuryle étendu, puis on concentre la liqueur par la chaleur; il se dépose une matière blanche qui est de l'oxyde do sulfuryle et de thoricum, lequel est très-peu soluble dans l'eau chaude et soluble dans l'eau froide. On décante et on lave le précipité à l'eau bouillante. Ce sel, étant calciné, donne de la thorine pure.

5°. — GROUPE YTTRIQUE.

§ 654. — Il renferme un oxyde analogue aux précédents :

L'oxyde d'yttricum	Dérivé primaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Yt^2\\H^2\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^2\left\{\begin{matrix}Yt^2\\Yt^2\end{matrix}\right.$

Synonymie. — *Oxyde d'yttrium, oxyde yttrique, yttria.*

Il renferme :

Yttrium.	80,09
Oxygène	19,91
	100,00

§ 655. — On rencontre l'yttria en Norwège et en Suède dans la Gadolinite, minéral composé d'yttria, d'oxyde de silicium, d'oxyde de ferrosum, d'oxyde de cérosum et de lanthane, d'oxyde de manganosum, de chaux et de glucine.

Pour en retirer l'yttria, on le pulvérise et on attaque la poudre par l'eau régale ; on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, on reprend par l'eau et on filtre. On verse goutte à goutte dans la liqueur de l'oxyde d'oxalyle et d'ammonium (oxalate d'ammoniaque), jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité se compose de sels d'oxalyle de cérium, de lanthane et d'yttrium mélangés d'un peu de sels d'oxalyle de manganèse et de chaux ; les autres oxydes restent dans la liqueur. On filtre et on calcine le précipité puis on le redissout dans du chlorure d'hydrogène, on ajoute à la liqueur, jusqu'à saturation, de l'oxyde de sulfuryle et de potassium, lequel précipite les oxydes de sulfuryle double de cérium et de lanthane. On filtre et on verse dans la liqueur de l'oxyde d'oxalyle et de potassium qui précipite de l'oxyde d'yttrium mélangé de manganèse et de chaux. Pour séparer ces derniers on redissout le précipité dans l'oxyde de nitryle, on évapore à sec pour transformer le manganèse en oxyde de manganicum insoluble, on reprend par l'eau, on filtre et on verse dans la liqueur de l'ammoniaque qui précipite l'yttria hydratée et non la chaux.

L'yttria pure est incolore, insipide, infusible. Sa densité est de 4,842. Elle est insoluble dans l'eau et les alcalis caustiques ; mais elle se dissout dans les sels de carbonyle alcalins. L'yttria se combine avec l'eau pour former un oxyde hydraté que l'on obtient en précipitant le chlorure d'yt-

tricum par un excès d'ammoniaque. C'est une poudre blanche, volumineuse qui,par la dessication. devient blanche de lait et opaque,elle attire l'oxyde de carbonyle de l'air. Par la calcination, il devient jaune-grisâtre.

6° et 7°. — GROUPES LANTHANIQUE ET DIDYMIQUE.

§ 656. — Nous rangeons dans ces groupes des oxydes analogues à ceux des groupes précédents et dont nous avons donné la composition au § 197.

Ces deux oxydes sont irréductibles par l'hydrogène et le potassium ; mais ils sont réduits par le carbone,et l'on obtient, non pas le métal, mais une combinaison du métal avec le carbone.

§ 657. L'anhydride lanthanique $O^3\begin{cases}La^2\\La^2\end{cases}$ est une poudre d'un blanc-jaunâtre que l'on obtient en calcinant l'oxyde de carbonyle et de lanthane. Il se dissout dans les oxydes négatifs même après avoir été calciné, il est aussi soluble, mais lentement, dans les sels d'ammonium. On obtient l'oxydo hydraté en précipitant un sel de lanthanicum par un alcali. Il est incolore, gélatineux, il attire l'oxyde de carbonyle de l'air.

§ 658. L'oxyde de didymicum hydraté s'obtient en précipitant un sel de didymicum par la potasse. Il est violet et communique aux sels de lanthane une couleur améthyste, et à l'anhydride de lanthanicum calciné une couleur brune. Il est insoluble dans l'eau et l'oxyde de carbonyle et d'ammonium; mais il se dissout dans les oxydes négatifs étendus. Par la calcination, il perd son eau et se transforme en anhydride $O^3\begin{cases}Di^2\\Di^2\end{cases}$ gris-verdâtre.

On extrait ces deux oxydes de la *cérite*, qui renferme l'oxyde de cérosum ainsi que les oxydes de lanthanicum et de didymicum. On les précipite de leur dissolution dans le chlorure d'hydrogène par la potasse en excès. On fait passer dans la liqueur un courant de chlore qui transforme l'oxyde de cérosum en oxyde de céricum insoluble et dissout les oxydes de lanthanicum et de didynicum à l'état de chlorure.

Pour séparer ces deux derniers, on les précipite de nouveau par la potasse, on les redissout dans l'oxyde de sulfuryle et on évapore à sec pour chasser toutes traces de ce dernier. On les reprend par l'eau à 10° et la dissolution est chauffée à 40°. A cette température, l'oxyde de sulfuryle et de lanthanicum se précipite seul, parce qu'il est moins soluble à chaud qu'à froid. Pour le purifier, on le redissout dans l'eau froide et on le précipite de nouveau par la chaleur, jusqu'à ce qu'il soit devenu bien blanc.

L'oxyde de sulfuryle et de didymicum resté dans la liqueur cristallise par l'évaporation.

8° et 9°. GROUPES ERBIQUE ET TERBIQUE.

§ 359. Les oxydes de ces groupes sont analogues à ceux des groupes précédents.

On rencontre l'oxyde d'erbicum (erbine) et l'oxyde de terbicum (terbine) avec l'Yttria dans la Gadolinite.

L'Yttria obtenue par le procédé quo nous avons indiqué au § 655 n'est par l'yttria pure. M. Mosander y a découvert deux autres oxydes qui sont l'erbine et la terbine. M. Mosander les a séparés en précipitant la dissolution saline d'yttria impure,par le sel d'oxalyle acide de potassium, lentement et en fractionnant les précipités. Les oxydes d'erbicum et de terbicum se précipitent d'abord à l'état de sel d'oxalyle, tandis que l'oxyde d'oxalyle et d'yttricum ne se précipite qu'en dernier lieu.

On peut encore séparer ces trois bases en les agitant avec de l'oxyde de sulfuryle très-étendu, l'yttria se dissout d'abord, tandis quo l'erbine et la terbine restent insolubles. On les dissout toutes deux dans de l'oxyde de nitryle, et l'on sature la liqueur avec do l'oxyde de sulfuryle et do potassium. L'erbine se précipite à l'état d'oxyde de sulfuryle, de potassium et d'erbicum, tandis que l'oxydo de sulfuryle, de potassium et de terbicum reste en solution. On sépare alors les deux bases de ces sels doubles en les précipitant par la potasse à l'état d'oxyde hydraté.

L'erbine anhydre est jaune, mais l'hydrogène la décolore, elle reprend sa coloration quand on la chauffe à l'air. Ello se distingue de la terbine en ce qu'ello forme un sel de sulfuryle incolore qui ne s'effleurit pas à l'air, tandis que celui de terbine est efflorescent.

B. — SÉRIE FERRIQUE.

§ 660. — Nous subdivisons cette sério en sept groupes :

1° Le *groupe ferrique.*
2° Le *groupe manganique.*
3° Le *groupe cérique.*
4° Le *groupe chrômique.*
5° Le *groupe cobaltique.*
6° Le *groupe nickelique.*
7° Le *groupe uranique.*

1°. — GROUPE FERRIQUE.

§ 661. — Le groupe ferrique contient un oxyde qui est :

L'oxyde de ferricum { Dérivé primaire . . . . . $O^3\begin{cases}Fe^2\\H^3\end{cases}$; Dérivé secondaire. . . . . $O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$ }

ANHYDRIDE DE FERRICUM $= O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases}$

§ 662. Il renferme sur 100 parties :

Fer.	70,00
Oxygène	30,00
	100,00

soit 4 atomes de fer et 3 atomes d'oxygène.

§ 663. *Synonymie.* — *Sesquioxyde* ou *peroxyde de fer*; *oxyde ferrique.*

§ 664. *Propriétés physiques.* — L'anhydride de ferricum se présente sous différents aspects suivant la méthode que l'on a employée pour le préparer.

Préparé par la calcination de l'oxyde de nitryle et de ferricum, il se présente sous la forme d'une poudre noire. Si l'on calcine l'oxyde de sulfuryle et de ferricum basique, on l'obtient d'une belle couleur rouge; la teinte est plus foncée si l'on emploie le sel de sulfuryle neutre. Ainsi obtenu, il est connu dans le commerce sous le nom de *colcothar*, il est employé à polir l'argenterie et les glaces, et en peinture. Enfin on obtient l'anhydride de ferricum en paillettes cristallines ayant l'éclat métallique, noires, en calcinant dans un creuset fermé une partie d'oxyde de sulfuryle et de ferrosum avec 3 parties de sel marin, on reprend la matière par l'eau bouillante qui laisse déposer l'oxyde de ferricum.

L'anhydride de ferricum n'est pas volatil. Il est décomposé à la chaleur blanche, il abandonne de l'oxygène pour se transformer en oxyde de ferricum et de ferrosum :

$$3O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} + 3O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe^2\end{cases} = O,O + 8O^2\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases}$$

§ 665. *Propriétés chimiques.* — L'anhydride de ferricum est très-soluble dans les acides, mais par la calcination au rouge, il perd la propriété de se dissoudre dans les acides non concentrés. On attribue ce phénomène à un changement moléculaire du corps, et en effet pendant sa calcination, il se produit un dégagement de lumière. L'anhydride de ferricum est une base faible qui ne fait la double décomposition qu'avec

les acides énergiques,c'est ainsi quesi l'on mélange ses dissolutions salines avec de l'oxyde de ferrosum, il en est précipité. Il paraltjouer le rôle d'acide vis-à-vis des bases puissantes, telles que la potasse et la soude; c'est pour cette raison que, dans les analyses, on ne le précipite pas par la potasse ni la soude; on emploie alors l'ammoniaque en excès, le précipité bien lavé désséché et calciné au rouge naissant est de l'anhydride de ferricum pur. D'après Mitscherlig, on obtient des combinaisons de l'anhydride de ferricum avec la potasse et la soude, en calcinant au contact de l'air des sels d'oxalyle doubles de ferricum et de potassium ou de sodium. D'après *Fremy*, on les obtient encore en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de fer et 2 de nitre.

L'anhydride de ferricum est réduit par l'hydrogène à la chaleur rouge, et on obtient alors de l'eau qui se dégage et du fer pur en poudre noire (§ 97 et 206).

L'anhydride de ferricum se dissout dans les verres et les colore en rouge à chaud, mais par le refroidissement ils deviennent jaunes ou verts de bouteille suivant la quantité d'anhydride. Cette coloration est due à l'oxyde de ferrosum et de ferricum et à l'oxyde de ferrosum, car pendant la fusion l'anhydride de ferricum est réduit en partie. On peut cependant, en opérant avec précaution, dissoudre l'anhydride de ferricum dans les verres sans le décomposer, alors on obtient un verre jaune ou rouge suivant la quantité d'anhydride qu'il renferme. Dans les verreries, on rend la transparence aux verres colorés par l'oxyde de ferricum et de ferrosum et l'oxyde de ferrosum en ajoutant au mélange du manganyle ; celui-ci cède de l'oxygène à ces oxydes pour les transformer en anhydride de ferricum, et il devient lui-même anhydride de manganosum. C'est l'anhydride de ferricum qui, dans la nature, colore les roches et les argiles en rouge ; l'argile qui en contient une assez forte proportion a reçu le nom de *sanguine*.

§ 666. *Etat naturel.* — L'anhydride de ferricum est un corps très-répandu dans la nature, où il constitue un minérai de fer appelé *oligiste* ou *hématite rouge*. L'oligiste cristallise en rhomboëdres applatis, d'un éclat métallique plus ou moins parfait; sa couleur est grise d'acier et quelquefois rouge mais alors il n'a pas l'éclat métallique. Sa densité est 5. Il ne donne pas d'eau par la calcination, il est difficilement fusible, il donne avec le sel de phosphore et le borax, au feu d'oxydation, une couleur verte. L'oligiste est attaqué lentement par le chlorure d'hydrogène. On le trouve dans la nature, sous des variétés très-diverses, dont les principales sont les variétés :

Métalloïde, qui se distingue par son éclat métallique.

Lithoïde, qui n'a pas de brillant métallique et n'est jamais cristallisée.

La première variété se rencontre dans les terrains volcaniques, on la trouve en grande masse dans la Laponie, en couches et en amas à l'île d'Elbe et en Suède. Elle se rencontre aussi en amas moins considérables dans les fissures de certaines roches, et dans les laves volcaniques.

La seconde variété se trouve principalement dans les terrains neptuniens primaires et secondaires.

On trouve encore d'autres variétés secondaires, telles sont les variétés : *Ecailleuse*, *mamelonnée* sous forme de stalactique, *granuliforme*. On rencontre en Belgique, dans le terrain anthraxifère, une variété que l'on a appelée *Oligiste oolithique*. Elle se compose de petits grains, dont la grosseur varie entre celle d'une tête d'épingle et celle d'un pois, réunis entr'eux par un ciment ferrugineux. Elle est souvent phosphoreuse, et donne une fonte de qualité médiocre, la présence du phosphore provient des petits coquillages que renferme le minerai. Cette variété constitue une couche qui est exploitée avantageusement par nos grands établissements, elle est très-riche, elle a un rendement de 45 à 50 pour cent.

OXYDE DE FERRICUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right.$

§ 667.— On le nomme ordinairement : *hydrate ferrique, hydrate de sesquioxyde ou de peroxyde de fer.*

L'oxyde de ferricum hydraté est une substance jaune, insipide, inodore, qui constitue le contrepoison de l'anhydride d'arsénicum.

On le prépare en versant de l'ammoniaque dans la solution d'un sel de ferricum, il se produit un précipité volumineux qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave parfaitement et qu'on chauffe un peu pour en chasser l'ammoniaque. On peut, au lieu de l'ammoniaque, employer la potasse caustique, mais alors le précipité retient toujours un peu de potasse qu'on ne peut lui enlever qu'en le faisant bouillir avec de l'eau souvent renouvelée.

§ 668. *Etat naturel.*— On trouve dans la nature un oxyde de ferricum hydraté qui a pour formule $O^9\left\{\begin{matrix}4\,Fe^2\\H^6\end{matrix}\right.$, et qui constitue le minérai de fer le plus répandu en Belgique, on le nomme *Limonite* ou *hématite brune.* La limonite cristallise en cubes qui ne sont qu'une forme épigénique, son éclat est lithoïde, quelquefois vitreux ou métalloïde, elle possède une couleur jaune-brunâtre, sa poussière est jaune ; sa densité est de 3, 9. Lorsqu'on la chauffe dans un matras elle perd 14 pour cent d'eau ; au chalumeau, au feu de réduction, elle devient noire et attirable à l'aimant. On rencontre la limonite en couches très-abondantes dans la nature, dans

les terrains anciens et modernes, sous une foule de variétés dont les principales sont :

La limonite *épigène*, en cristaux cubiques provenant de la décomposition du sulfure de fer par l'action de l'air humide.

La limonite cristallisée en prismes rhombiques.

Enfin on trouve encore les variétés ; *fibreuse*, *concrétionnée*, *cloisonnée*, *fistulaire*, *mamelonnée*, *stalactique*, *géodique* dont les géodes renferment souvent un noyau d'argile, *cellulaire*, *terreuse* et *oolithique*.

OXYDE DE FERRICUM ET DE FERROSUM $= O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases}$

§ 669. Ce composé, connu généralement sous les noms d'*oxyde de fer magnétique* et d'*oxyde ferroso-ferrique*, est un oxyde intermédiaire ou sel oxygéné qui a pour radical négatif le radical ferricum, et pour radical positif le radical ferrosum ; il a pour formule :

$$O^3\begin{cases}Fe^2\\Fe\end{cases}$$

Lorsqu'on dissout cet oxyde dans un acide et qu'on verse dans cette dissolution de l'oxyde de potassium goutte à goutte, il se précipite successsivement, de l'oxyde de ferricum, puis de l'oxyde de ferrosum. Mais si l'on fait l'inverse, c'est-à-dire si l'on verse le sel de fer dans la potasse, c'est l'oxyde double de ferricum et de ferrosum qui se précipite. C'est pourquoi on a considéré ce composé comme étant formé par la double décomposition de l'oxyde de ferricum avec l'oxyde de ferrosum. Il renferme sur 100 parties :

Fer	72,41
Oxygène	27,59
	100,00

L'oxyde de ferricum et de ferrosum se produit dans plusieurs circonstances.

1° Lorsqu'on fait brûler du fer dans l'oxygène.

2° Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur des fils de fer chauffés au rouge dans un tube de porcelaine (§ 97). La surface de ces fils se recouvre de petits cristaux noirs, brillants, qui sont des octaèdres réguliers d'oxyde de ferricum et de ferrosum.

3° Lorsqu'on fait bouillir dans l'eau, de l'oxyde de ferrosum hydraté, il se transforme en oxyde de ferricum et de ferrosum et il se dégage de l'hydrogène (§ 567).

4° On connait aussi l'oxyde de ferricum et de ferrosum hydraté, on

l'obtient en dissolvant l'oxyde do ferricum et de ferrosum anhydre dans du chlorure d'hydrogène et en versant cette dissolution dans un grand excès d'ammoniaque, on obtient un précipité vert-foncé qui devient noir par la dessication.

Cet oxyde hydraté est magnétique comme l'oxyde anhydre. Mais il faut verser lo sel de fer dans l'ammoniaque, autrement le sel de ferricum est d'abord décomposé avant le sel de ferrosum, parce que l'oxyde de ferricum a moins d'affinité pour les acides que l'oxyde de ferrosum, et on aurait un mélange et non une combinaison des deux oxydes.

§ 670. *Etat naturel.* — On rencontre l'oxyde de ferricum et de ferrosum dans la nature, il constituo un minérai de fer assez recherché appelé *Aimant.* L'aimant cristalliso en octaëdres réguliers, sa cassure est conchoïdale, son éclat métallique imparfait, sa couleur d'un noir de fer sombre ; il donne uno poussière noire par la trituration. Sa donsité est égale à 5. Il est presqu'infusible au chalumeau. Il est soluble dans l'oxyde de nitryle à chaud. L'aimant est magnétique au plus haut point, il possède en outre la polarité magnétique. On trouve l'aimant dans les terrains métamorphiques en masses compactes, en couches et en amas en Laponie et en Suède ; on l'exploite comme minérai de fer. Il constitue l'aimant naturel.

Battitures.— Lorsqu'on chauffe le fer au rouge, au contact de l'air, sa surface s'oxyde rapidement et se recouvre d'une couche d'oxyde noir appelé *battitures* et qui se détache par écailles sous le choc du marteau. Berzélius, ayant examiné une couche assez épaisse de battitures, a reconnu qu'elle était divisée en deux couches bien distinctes. La couche intérieure était plus foncée, sans éclat; la couche supérieure était brillante, gris do fer et plus magnétique que la première. Ces battitures sont des combinaisons d'oxyde de ferricum et d'oxyde de ferrosum. Mosander les ayant soumises à l'analyse a trouvé que la couche intérieuro renfermait 72, 92 parties d'oxyde de ferrosum et 27, 08 d'oxyde de ferricum, ce qui correspond à la formule $O^{9}\left\{\begin{matrix}2Fe^2\\12Fe\end{matrix}\right.$. Il a trouvé la couche supérioure composée de 64, 23 d'oxyde do ferrosum et 35, 77 d'oxyde do ferricum, co qui correspond à la formule $O^{4}\left\{\begin{matrix}Fe^2\\Fe\end{matrix}\right.$.

Berzélius ne considère pas ces combinaisons comme des degrés d'oxydation particuliers, il attribuo ce manque d'homogénéité au retrait inégal des parties intérieures et des parties supérieures pendant le refroidissement. Ce serait, par conséquent des mélanges plutôt que des combinaisons. Et la preuve, dit-il, c'est que l'on trouve dans la nature des cristaux d'aimant dans lesquels le radical ferrosum est remplacé par les

radicaux zinc, manganosum, chrômosum, sans que la forme cristalline soit nullement altérée.

2°. — GROUPE MANGANIQUE.

§ 671. Le groupe manganique contient un oxyde correspondant à l'oxyde de ferricum, c'est :

L'oxyde de manganicum: Dérivé primaire . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\H^3\end{matrix}\right.$; Dérivé secondaire . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn^2\end{matrix}\right.$

ANHYDRIDE DE MANGANICUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn^2\end{matrix}\right.$

§ 672. *Synonymie. — Sesquioxyde de manganèse, oxyde manganique.*

Il renferme :

Manganèse	69,67
Oxygène	30,33
	100,00

soit 4 atomes de manganèse pour 3 atomes d'oxygène.

§ 673. *Propriétés.* — L'anhydride est pulvérulent, noir, sa densité est 4,818 ; il a peu d'affinité pour les acides, ceux-ci le décomposent et le transforment en oxyde de manganosum. Cependant, lorsqu'on le met digérer lentement dans l'oxyde de sulfuryle, il s'y dissout sans subir de décomposition ; mais si l'on chauffe il est décomposé. Le chlorure d'hydrogène le dissout aussi à froid, et on obtient du chlorure de manganicum et de l'eau :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\Mn^2\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = 2\,Cl^3,Mn^2 + 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

Mais si l'on chauffe, le chlorure de manganicum est décomposé, par une seconde double décomposition il se forme du chlorure de manganosum et il se dégage du chlore :

$$Cl^3,Mn^2 + Cl^3,Mn^2 = 4\,Cl,Mn + Cl,Cl$$

Le chloruro de manganicum fait la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde hydraté brun qui a pour formule $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

§ 674. *Préparation.* — On peut préparer l'oxyde de manganicum anhydre par plusieurs procédés :

1° En calcinant à une chaleur modérée l'oxyde de nitryle et de manganosum. Celui-ci est d'abord décomposé en oxyde de manganosum et en oxyde de nitryle, qui se dédouble par la chaleur en nitryle et oxygène :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\Mn\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\Mn\end{cases} = 2O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} + \frac{2AzO^2,AzO^2}{O,O}$$

L'oxygène se porte sur l'anhydride de manganosum pour le transformer en anhydride de manganicum :

$$4O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} + O,O = 2O^3\begin{cases}Mn^2\\Mn^2\end{cases}$$

2° En faisant passer un courant de chlore sur de l'anhydride de manganosum ou bien sur de l'oxyde de carbonyle et de manganosum mis en suspension dans l'eau. On traite ensuite la masse par de l'oxyde de sulfuryle étendu qui dissout l'anhydride de manganosum ou le sel de carbonyle non attaqué et laisse l'anhydride de manganicum insoluble. Dans cette réaction, il se forme de l'oxyde de chlore et de manganosum qui est décomposé aussitôt, en présence de 2 autres molécules d'anhydride de manganosum, en chlorure de manganosum et en anhydride de manganicum (§ 507) :

$$O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} + Cl,Cl = Cl,Mn + O\begin{cases}Cl\\Mn\end{cases}$$

$$O\begin{cases}Cl\\Mn\end{cases} + 2O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} = Cl,Mn + O^3\begin{cases}Mn^2\\Mn^2\end{cases}$$

Si l'on emploie le sel de carbonyle, la réaction est la même, sauf que l'anhydride de carbonyle se dégage.

3° On prépare l'oxyde hydraté, en abandonnant, au contact de l'air, l'oxyde de manganosum hydraté (§ 510) :

$$8O\begin{cases}Mn\\H\end{cases} + \frac{O,O}{2O\begin{cases}H\\H\end{cases}} = 4O^3\begin{cases}Mn^2\\H^3\end{cases}$$

§ 675. *Etat naturel.* — On trouve l'anhydride de manganicum dans la nature, constituant un minérai appelé *Braunit*, cristallisant en octaëdres d'un beau noir, d'une densité de 4,818. Il est soluble à froid dans le chlorure d'hydrogène, en donnant de l'eau et du chlorure de manganicum. Si l'on opère à chaud, le chlorure de manganicum se dédouble en chlorure de manganosum et chlore (§ 673).

On rencontre aussi dans la nature l'oxyde hydraté, il est appelé *Acerdèse* par les minéralogistes. Il cristallise en prisme rhombique, d'un éclat métallique imparfait, d'une couleur grise sombre tirant sur le brunâtre ; sa raclure est brune, c'est ce qui le fait distinguer du manganyle dont la poussière est noire. Sa densité est de 4,5. Par la calcination, il perd 10 pour cent d'eau.

OXYDE DE MANGANICUM ET DE MANGANOSUM $= O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$.

§ 676. C'est l'oxyde rouge de manganèse des chimistes français et l'oxyde manganoso-manganique de Berzélius. C'est un sel oxygéné formé par la double décomposition de l'oxyde de manganicum avec l'oxyde de manganosum ; sa formule est : $O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$. Il contient :

Manganèse	76,11
Oxygène.	23,89
	100,00

L'oxyde de manganicum et de manganosum est brun, il ressemble à l'oxyde de manganicum hydraté dont il est impossible de le distinguer. Lorsqu'on le traite par un acide, celui s'empare de l'oxyde de manganosum et il reste de l'oxyde de manganicum insoluble ; c'est ce qui le fait considérer comme une combinaison de ces deux oxydes. Lorsqu'on le traite par le chlorure d'hydrogène on obtient : de l'eau, du chlorure de manganosum et du chlore parce qu'il se forme un chlorure $Cl^4\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$ qui se dédouble au moment de sa formation en chlorure de manganosum et chlore :

$$2O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases} + 8\,Cl,H = 4\,O\begin{cases}H\\H\end{cases} + \frac{6\,Cl,Mn}{Cl,Cl}$$

On peut préparer l'oxyde de manganicum et de manganosum par plusieurs procédés.

1° Lorsqu'on chauffe au rouge du manganyle, il se dégage de l'oxygène et il reste comme résidu de l'oxyde de manganicum et de manganosum :

$$3\,Mn^2O^2,Mn^2O^2 + 3\,Mn^2O^2,Mn^2O^2 = 4\,O,O + 8\,O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$$

2° Au lieu du manganyle, on peut employer l'oxyde de manganicum hydraté.

3° On peut encore le préparer en chauffant au contact de l'air, soit l'anhydride de manganosum, soit l'oxyde de carbonyle et de manganosum :

$$6\,O\begin{cases}Mn\\Mn\end{cases} + O,O = 4\,O^2\begin{cases}Mn^2\\Mn\end{cases}$$

§ 677. *Etat naturel* —On trouve l'oxyde de manganicum et de manganosum dans la nature, il constitue un minérai appelé *Hausmanite.*

5°. — GROUPE CÉRIQUE.

§ 678. — Le groupe cérique renferme un seul oxyde analogue aux précédents et qui est :

L'oxyde de céricum	Dérivé primaire	$O^3\begin{cases}Ce^2\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire.	$O^3\begin{cases}Ce^2\\Ce^2\end{cases}$

L'anhydride de céricum est composé de :

Cérium	79,75
Oxygène . , . . .	20,25
	100,00

ce qui correspond à la formule $O^3\begin{cases}Ce^2\\Ce^2\end{cases}$.

C'est une poudre rouge-brique que l'on obtient en décomposant par la chaleur l'oxyde de nitryle et de cérosum :

$$4O\begin{cases}AzO^2\\Ce\end{cases} + 4O\begin{cases}AzO^2\\Ce\end{cases} = 2O^3\begin{cases}Ce^2\\Ce^2\end{cases} + \frac{4\,AzO^2,AzO^2}{O,O}$$

L'oxyde calciné est devenu insoluble dans le chlorure d'hydrogène, mais il se dissout dans l'oxyde de sulfuryle concentré et bouillant. Il est aussi insoluble dans les alcalis. L'hydrogène le transforme, avec l'aide de la chaleur, en oxyde intermédiaire de céricum et de cérosum $O^2\begin{cases}Ce^2\\Ce\end{cases}$.

L'anhydride de céricum fait la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde hydraté $O^3\begin{cases}Ce^2\\H^3\end{cases}$ d'un jaune clair, que l'on obtient en précipitant un sel de céricum par la potasse.

4° — GROUPE CHROMIQUE.

§ 679. Ce groupe renferme un oxyde positif analogue aux précédents :

L'oxyde de chrômicum	Dérivé primaire	$O^3\begin{cases}Cr^2\\H^3\end{cases}$
	Dérivé secondaire. . , . .	$O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases}$

Synonymie. — Sesquioxyde de chrôme, oxyde chrômique.

§ 680. *Propriétés.* — L'anhydride (dérivé secondaire) se présente sous forme de petits cristaux rhomboëdriques d'un vert foncé, brillants, d'une densité de 5,21. Il est soluble dans l'eau et les alcalis. La chaleur n'a aucune action sur lui. Il n'est pas décomposé par l'hydrogène, mais il est réduit par le carbone à une haute température. Le soufre ne lui fait subir aucune altération, mais si l'on fait passer des vapeurs de sulfure de sulfo-carbonyle sur de l'anhydride de chrômicum chauffé au rouge, il s'opère une double décomposition et on obtient : de l'oxyde de carbonyle et du sulfure de chrômicum :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 3S,CS = 3O,CO + 2S^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right.$$

L'anhydride de chrômicum joue le rôle d'oxyde négatif vis-à-vis des bases fortes, c'est ainsi qu'on connaît une combinaison de l'anhydride de chrômicum avec l'anhydride de ferrosum, appelée *fer chrômé* $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Fe\end{matrix}\right.$. En présence des oxydes très électro-positifs, comme les alcalis, il se transforme en anhydride chrômyle qui fait la double décomposition avec l'alcali pour former un sel de chrômyle. Il absorbe pour cela de l'oxygène :

$$2O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 3O,O = 4O,Cr^2O^2$$

Anhydride de chrômyle.

L'anhydride de chrômicum est soluble dans les acides; mais par la calcination, il perd cette propriété; alors on remarque un phénomène très-intéressant : à un certain degré de température il devient incandescent pendant quelques instants, et sa température redescend à celle du creuset. Berzélius suppose que, dans cette circonstance, l'anhydride de chrômicum n'a pas changé de composition, mais qu'il s'est transformé en un autre état allotropique. Pour lui rendre sa solubilité dans les acides, il faut le faire digérer avec de l'oxyde de sulfuryle concentré, ou le fondre avec de la potasse ou du nitre. L'anhydride de chrômicum colore les fondants en vert.

§ 681. *Préparation.* — On peut préparer l'anhydride de chrômicum par une foule de procédés :

1° En calcinant dans un creuset de platine fermé, de l'oxyde de chrômyle et de mercurosum. Ce dernier est d'abord décomposé en anhydride de chrômyle et en anhydride de mercurosum :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^4\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\Hg^4\end{matrix}\right. = 2O,Cr^2O^2 + 2O\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right.$$

Ensuite l'anhydride de mercurosum se dédouble en mercure et oxygène, et l'anhydride do chrômyle en anhydride de chrômicum et oxygène :

$$O\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}Hg^2\\Hg^2\end{matrix}\right. = 4Hg,Hg + O,O$$

$$2O,Cr^2O^2 + 2O,Cr^2O^2 = 2O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 3O,O$$

2°. On chauffe dans un creuset un mélange de 2 parties d'oxyde de chrômyle et de potassium acide $O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right.$ et 1 partie de soufre. On traite par l'eau bouillante qui dissout l'oxyde de sulfuryle et de potassium formé et laisse indissout l'anhydrido de chrômicum qu'on lave à plusieurs reprises. On le calcine à l'air pour brûler le soufre en excès qu'il pourrait renfermer. L'oxyde de potassium et l'oxyde de chrômyle se séparent d'abord :

$$2O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right. + 2O^2\left\{\begin{matrix}Cr^2O^2\\K\\H\end{matrix}\right. = 4O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + 4O,Cr^2O^2$$

Ce dernier se dédouble en anhydride de chrômicum et oxygène :

$$2O,Cr^2O^2 + 2O,Cr^2O^2 = 2O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 3O,O$$

L'oxygène et le soufre transforment l'oxyde de potassium en oxyde de sulfuryle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K\end{matrix}\right.$:

$$3O,O + S.S = 2O,SO^2$$

$$2O,SO^2 + 4O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + 2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

3°. On peut opérer comme nous venons de le dire, en supprimant le soufre, mais il faut une température plus élevée : alors les deux premières doubles décompositions seules ont lieu.

4°. En calcinant l'oxyde de chrômicum hydraté qui perd son eau.

5°. En calcinant l'oxyde de chrômyle et de potassium acide dans un creuset brasqué, on enlève par l'eau l'oxyde de carbonyle et de potassium formé. Il se passe ici les mêmes phénomènes que dans le troisième procédé, mais comme on a du carbone au lieu de soufre, on obtient do l'oxyde de carbonyle et de potassium :

$$2O,O + C,C = 2O,CO$$

$$2O,CO + 2O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right.$$

6°. On chauffe au rouge l'oxyde de chrômyle et de potassium neutre dans un courant de chlore, on obtient alors l'oxyde de chrômicum en paillettes vertes (Fremy). Les mêmes phénomènes se passent encore, seulement le chlore, en présence de la potasse, donne de l'oxygène et du chlorure de potassium qu'on enlève par l'eau :

$$2O\begin{cases}K\\K\end{cases} + 2Cl,Cl = 3Cl,K + \frac{Cl,K}{O,O}$$

7°. D'après Wœhler, on l'obtient en cristaux rhomboëdriques verts, durs et brillants, d'une densité de 5,21, en faisant passer des vapeurs de chlorure de chrômyle (Cl^2,Cr^2O^2) dans un tube chauffé au rouge :

$$2Cl^2,Cr^2O^2 + 2Cl^2,Cr^2O^2 = 2O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases} + \frac{4Cl,Cl}{O,O}$$

8°. On peut encore l'obtenir d'après Bariau, en calcinant fortement dans un creuset un mélange intime de quatre parties d'oxyde de chrômyle et de potassium acide avec une partie d'amidon. On traite par l'eau qui enlève l'oxyde de carbonyle et de potassium, on calcine de nouveau le résidu et on obtient l'anhydride de chrômicum sous forme d'une poudre verte. Les phénomènes qui se passent sont les mêmes que dans le cinquième procédé, le carbone est fourni par l'amidon.

9°. On l'obtient très-pur, en décomposant par la chaleur l'oxyde de chrômyle et d'ammonium. Ce sel se dédouble d'abord en anhydride de chrômyle et en ammoniaque :

$$O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\2AzH^4\end{cases} + O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\2AzH^4\end{cases} = 2O,Cr^2O^2 + 2O\begin{cases}AzH^4\\AzH^4\end{cases}$$

Ensuite l'anhydride de chrômyle est décomposé par la chaleur en anhydride de chrômicum et oxygène :

$$2O,Cr^2O^2 + 2O,Cr^2O^2 = 2O^3\begin{cases}Cr^2\\Cr^2\end{cases} + 3O,O$$

10°. On le prépare encore en chauffant au rouge un mélange de 1 partie d'oxyde de chrômyle et de potassium acide, 1 1/2 parties de chlorure d'ammonium et 1 partie d'oxyde de carbonyle et de potassium. On lave le résidu à l'eau chaude, pour enlever le chlorure de potassium. La réaction s'opère d'abord entre le chlorure d'ammonium et le sel de potassium, pour former du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrômyle et d'ammonium :

$$O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\K\\H\end{cases} + Cl,AzH^4 = O^2\begin{cases}Cr^2O^2\\AzH^4\\H\end{cases} + Cl,K$$

L'oxyde de carbonyle et de potassium réagit en même temps sur une autre portion de chlorure d'ammonium, pour former du chlorure de potassium et de l'oxyde de carbonyle et d'ammonium qui se dégage :

$$O^2\left\{\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right. + 2\,Cl,AzH^4 = 2Cl,K + O^2\left\{\begin{matrix}CO\\2\,AzH^4\end{matrix}\right.$$

C'est l'oxyde de chrômyle et d'ammonium formé qui donne lieu à la production de l'anhydride de chrômicum (9e procédé).

§ 682. *Oxyde de chrômicum hydraté.*— L'oxyde de chrômicum hydraté présente plusieurs états isomériques très-remarquables ; ces diverses modifications, qui ont été étudiées par M. Fremy, donnent lieu à des sels de propriétés et de couleurs différentes. Ainsi on connaît des sels de chrômicum verts et des sels de chrômicum violets.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'un sel de chrômicum violet, il se produit un précipité violet qui, désséché dans le vide à la température ordinaire, possède une composition correspondant à la formule :

$$O^6\left\{\begin{matrix}Cr^2\\H^6\end{matrix}\right. .$$

Cet oxyde est soluble dans l'oxyde d'acétyle, la potasse, la soude et l'ammoniaque. Mais il est très-peu stable et il se transforme très-aisément en un autre état isomérique ; il suffit d'une exposition de quelques jours à l'air ou dans le vide, ou du contact prolongé de l'eau froide, de l'action de l'eau bouillante ou bien de la présence de dissolutions salines concentrées, pour le modifier complètement et le rendre insoluble dans l'oxyde d'acétyle et dans les alcalis. Mais sa composition n'est nullement changée l'oxyde a subi simplement un changement isomérique sans rien perdre de sa constitution.

Pour distinguer ces deux états, M. Fremy conserve au second le nom de *sesquioxyde de chrôme* et il a appelé le premier *sesquioxyde métachrômique*. Nous les désignerons par les noms de *oxyde de chrômicum* et *oxyde de métachrômicum*.

On peut retransformer l'oxyde de chrômicum en oxyde de métachrômicum, en le faisant bouillir avec un excès d'acide et en le précipitant par l'ammoniaque.

Ces deux états isomériques donnent des sels de couleurs et de propriétés différentes ; l'oxyde de chrômicum donne des sels verts et l'oxyde de métachrômicum donne des sels violets. Les sels violets deviennent verts par l'ébullition, et M. Fremy s'est assuré que, dans cette modification, la constitution du sel n'était pas changée ; en comparant l'oxyde précipité du nouveau sel par l'ammoniaque à l'oxyde fournit par le sel violet, il a trouvé les différences qui ont été constatées entre l'oxyde de chrô-

micum et l'oxyde de métachrômicum. M. Fremy a conclu de là que les changements que los sels violets éprouvent dans leur couleur et leurs propriétés étaient dus au changement isomérique de l'oxyde du sel.

Ces deux états isomériques se comportent différemment en présence de de l'ammoniaque. L'oxyde de chrômicum n'a pas d'action sur l'ammoniaque, mais l'oxyde de métachrômicum réagit et donne lieu à un composé violet qui est décomposé par la chaleur en eau, ammoniaque et anhydride de chrômicum.

Les sels d'ammonium seuls n'ont pas d'action sur l'oxyde de métachrômicum; mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque, l'oxyde de métachrômicum est dissout en donnant lieu à des composés d'un beau rose-violacé, que l'on peut isoler en précipitant la liqueur par l'alcool et en désséchant le précipité rapidement dans le vide pour le préserver de l'action décomposante de l'alcool. Ces composés ont probablement beaucoup d'analogies avec les amides par leur composition. Ainsi la formule brute du composé obtenu avec le chlorure d'ammonium est représenté par:

$$4\,Cl,AzH^4 + 8\,AzH^3 + 3\,Cr^4O^3 + x\,H^2O$$

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution de ce composé, elle se décompose, il so dégage de l'ammoniaque, il se reforme du chlorure d'ammonium et il se produit un précipité violet composé de petits grains transparonts dont la composition brute est:

$$O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 2Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + 12O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

L'eau bouillante en chasse l'ammoniaque et il reste de l'anhydrido de chrômicum. Lorsqu'on traite ce composé par les oxydes négatifs concentrés, il se produit un sel de chrômicum et un sel d'ammonium, il se forme en outre une baso double quo M. Frémy désigne sous le nom do base *roséo-chrômique* et qui est formée de 1 molécule d'anhydride de chrômicum et de 8 molécules d'ammoniaque, sa formule brute serait:

$$O^3\left\{\begin{matrix}Cr^2\\Cr^2\end{matrix}\right. + 8Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Nous le considérons comme un oxy-azoture de chrômicum et d'hydrogène dont la formule serait:

$$\begin{matrix}O^3\\Az^8\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cr^4\\H^{24}\end{matrix}\right.$$

Cette base double peut donner des sels, ainsi le sel de sulfuryle serait:

$$\begin{matrix}O^6\\Az^8\end{matrix}\left\{\begin{matrix}3\,SO^2\\Cr^4\\H^{24}\end{matrix}\right.$$

La dissolution de ces sels est rose.

Cette base peut faire la double décomposition avec le chlorure d'hydrogène pour former un chlorure qui serait exprimé par :

$$\begin{matrix} Cl^6 \\ Az^8 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Cr^4 \\ H^{24} \end{matrix}\right. \quad + \quad 3\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.$$

Ce sel cristallise dans une liqueur acide en octaèdres réguliers, et il forme des chlorures multiples cristallisables avec les chlorures de mercuricum et de platinicum.

L'oxyde de chrômicum hydraté perd son eau à une température de 100°. L'ébullition le sépare de sa dissolution dans les alcalis à l'état d'anhydride.

§ 683. *Oxyde de chrômicum et de chrômosum.* — L'oxyde de chrômicum fait la double décomposition avec l'oxyde de chrômosum pour former un oxyde intermédiaire analogue à l'oxyde de ferricum et de ferrosum ; c'est l'oxyde de chrômicum et de chrômosum, il a pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix} Cr^2 \\ Cr \end{matrix}\right.$$

On l'obtient en traitant un sel de chrômosum par de la potasse, il se forme un précipité d'oxyde de chrômosum, qui ne tarde pas à se transformer en oxyde de chrômicum et de chrômosum hydraté en décomposant l'eau dont il prend l'oxygène, et il se dégage de l'hydrogène :

$$3\,O\left\{\begin{matrix} Cr \\ Cr \end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. = \frac{2\,O^2\left\{\begin{matrix} Cr^2 \\ Cr \end{matrix}\right.}{O\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.} + H,H$$

Lorsqu'on chauffe cet oxyde au contact de l'air, il se transforme en anhydride de chrômicum :

$$8\,O^2\left\{\begin{matrix} Cr^2 \\ Cr \end{matrix}\right. + O,O = 6\,O^3\left\{\begin{matrix} Cr^2 \\ Cr^2 \end{matrix}\right.$$

2°. — GROUPE NICKELIQUE.

§ 684. Le groupe nickelique renferme un oxyde analogue aux précédents et qui est :

L'oxyde de nickelicum	Dérivé primaire.	$O^3\left\{\begin{matrix} Ni^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^3\left\{\begin{matrix} Ni^2 \\ Ni^2 \end{matrix}\right.$

ANHYDRIDE DE NICKELICUM $= O^3\left\{\begin{matrix}Ni^2\\Ni^2\end{matrix}\right.$

§ 685. Ce composé renferme :

Nickel	71,14
Oxygène	28,86
	100,00

Synonymie. — *Sesquioxyde de nickel, oxyde nickelique.*

L'anhydride de nickelicum est une poudre noire, soluble dans l'oxyde de sulfuryle et l'oxyde de nitryle avec dégagement d'oxygène et on obtient un sel de nickelosum. Il se dissout aussi dans le chlorure d'hydrogène, en donnant un dégagement de chlore et en formant du chlorure de nickelosum ; il se comporte donc ici comme l'anhydride de manganicum avec le chlorure d'hydrogène en présence de la chaleur :

$$O^3\left\{\begin{matrix}Ni^2\\Ni^2\end{matrix}\right. + 6\,Cl,H = 3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \frac{4\,Cl,Ni}{Cl,Cl}$$

L'ammoniaque le décompose également, il se dégage de l'azote et il reste de l'anhydride de nickelosum :

$$3\,O^3\left\{\begin{matrix}Ni^2\\Ni^2\end{matrix}\right. + 2\,Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 6\,O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right. + \frac{Az,Az}{3\,O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

La chaleur décompose l'anhydride de nickelicum en oxygène et anhydride de nickelosum.

Cet oxyde ne fait la double décomposition ni avec les bases ni avec les acides.

On peut le préparer par plusieurs procédés :

1°. En calcinant modérément l'oxyde de nitryle et de nickelosum. Ce sel est d'abord décomposé en oxyde de nickelosum et en oxyde de nitryle qui lui-même est dédoublé par la chaleur en nitryle et oxygène :

$$2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ni\end{matrix}\right. + 2\,O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ni\end{matrix}\right. = 2\,O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right. + \frac{2\,AzO^2,AzO^2}{O,O}$$

L'oxygène à l'état naissant se porte alors sur l'anhydride de nickelosum pour le transformer en anhydride de nickelicum :

$$4\,O\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right. + O,O = 2\,O^3\left\{\begin{matrix}Ni^2\\Ni^2\end{matrix}\right.$$

2°. On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de nickelosum ; on fait bouillir, l'oxyde de nickelicum se

précipite, et il reste dans la liqueur du chlorure de nickelosum. Nous avons expliqué cette réaction au § 508.

6°. — GROUPE COBALTIQUE.

§ 676. Ce groupe renferme un oxyde :

L'oxyde de cobalticum { Dérivé primaire . . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Co^2\\H^3\end{matrix}\right.$
Dérivé secondaire. . . . . $O^3\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co^2\end{matrix}\right.$

Ce composé renferme :

Cobalt	71,09
Oxygène.	28,91
	100,00

Synonymie. — Sesquioxyde de cobalt, oxyde cobaltique.

L'anhydride de cobalticum est une poudre noire, soluble dans quelques acides et surtout l'oxyde d'acétyle (acide acétique) en donnant des liqueurs brunes qui, à une faible chaleur, dégagent do l'oxygène et il reste en solution un sel de cobaltosum. Il se dissout dans le chlorure d'hydrogène à froid à l'état de chlorure de cobalticum (Cl^3,Co^2) qui, par la chaleur, dégage du chlore et se transforme en chlorure de cobaltosum (Cl,Co). L'anhydride de cobalticum se dissout dans l'oxyde d'oxalyle (acide oxalique) en donnant une dissolution verte qui, par la chaleur, dégage de l'anhydride de carbonyle. Comme l'anhydride de nickelicum, il se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement d'azote. L'oxyde de cobalticum est une base faible qui donne des sels très-peu stables. Par la calcination au rouge il perd une partie de son oxygène pour se transformer en un oxyde intermédiaire qui est l'oxydo de cobalticum et de cobaltosum $\left(O^2\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co\end{matrix}\right.\right)$.

On obtient l'oxyde hydraté $O^3\left\{\begin{matrix}Co^2\\H^3\end{matrix}\right.$ comme l'oxyde de nickelicum, en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de cobaltosum hydraté.

On prépare l'anhydride en calcinant légèrement l'oxyde de nitryle et de cobaltosum $O\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Co\end{matrix}\right.$, ou bien en chauffant au rouge sombre au contact de l'air le cobalt réduit par l'hydrogène.

D'après Becquerel, on peut l'obtenir cristallisé en maintenant pendant longtemps en fusion l'anhydride de cobaltosum avec de la potasse.

§ 687. *Oxyde de cobalticum et de cobaltosum.* — L'oxyde de cobalticum fait la double décomposition avec l'oxyde de cobaltosum pour former un oxyde intermédiaire qui a pour formule :

$$O^2\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co\end{matrix}\right.$$

C'est une poudre noire que l'on obtient en calcinant l'anhydride de cobalticum :

$$3O^3\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co^2\end{matrix}\right. + 3O^3\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co^2\end{matrix}\right. = 8O^2\left\{\begin{matrix}Co^2\\Co\end{matrix}\right. + O,O$$

On l'obtient encore en chauffant l'anhydride de cobaltosum au contact de l'air.

On connait encore une combinaison de ce composé avec l'eau que l'on obtient en exposant l'oxyde de cobaltosum hydraté dans l'eau au contact de l'air. Cet oxyde hydraté est vert sale.

M. Beetz a signalé un autre oxyde intermédiaire qui à pour formule $O^7\left\{\begin{matrix}Co^4\\Co^8\end{matrix}\right.$, il l'obtient en chauffant au contact de l'air l'oxyde de carbonyle et de cobaltosum $O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Co^2\end{matrix}\right.$:

$$12O^2\left\{\begin{matrix}CO\\Co^2\end{matrix}\right. + O,O = 12O,CO + 2O^7\left\{\begin{matrix}Co^4\\Co^8\end{matrix}\right.$$

7° — GROUPE URANIQUE.

§ 688. Le groupe uranique renferme un oxyde positif triatomique appelé par les chimistes *peroxyde d'uranium*, *oxyde uranique* et que nous nommons :

Oxyde d'uranicum	Dérivé primaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Ur^2\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire	$O^3\left\{\begin{matrix}Ur^2\\Ur^2\end{matrix}\right.$

Il contient :

Uranium.	83,34
Oxygène.	16,66
	100,00

L'anhydride d'uranicum est jaune, insoluble dans l'eau. L'anhydride d'uranicum fait la double décomposition avec l'eau pour former un oxyde

hydraté, qui à 100° perd la moitié de son eau et à 300° la perd complètement pour se transformer en anhydride. A une température plus élevée, il perd une partie de son oxygène pour se transformer en oxyde d'uranicum et d'uranosum vert $O^2\left\{\begin{matrix}Ur^2\\Ur\end{matrix}\right.$.

Vis-à-vis des bases puissantes, l'oxyde d'uranicum joue le rôle d'oxyde négatif; c'est ainsi qu'il fait la double décomposition avec la potasse, la soude, les terres alcalines, les oxydes de nickel, de cobalt, de zinc, de plomb, de fer, de cuivre, etc. pour former des sels insolubles. C'est pour ce motif, qu'on ne peut préparer l'oxyde d'uranicum hydraté en précipitant un sel d'uranicum par une base, l'oxyde d'uranicum se combinant avec cette base. Pour le préparer, il faut laisser l'oxyde d'uraniosum s'oxyder au contact de l'air. Ces combinaisons de l'oxyde d'uranicum avec les bases n'éprouvent aucune altération à la chaleur rouge, mais au rouge blanc l'oxyde d'uranicum perd une partie de son oxygène.

L'oxyde d'uranicum hydraté se dissout dans les sels de carbonyle alcalins et surtout les sels acides, et si la liqueur est concentrée, il se dépose, après quelque temps, des cristaux de sels de carbonyle doubles solubles dans beaucoup d'eau. Si l'on fait bouillir la dissolution de l'oxyde d'uranicum dans l'ammoniaque, le sel double se décompose, l'ammoniaque se volatilise et il se précipite de l'oxyde d'uranicum en poudre jaune retenant toujours de l'ammoniaque et de l'oxyde de carbonyle qu'on ne peut lui enlever, car si l'on prolonge trop le lavage l'oxyde d'uranicum passe à travers le filtre sous forme d'une liqueur jaunâtre. Aussi doit-on toujours laver l'oxyde d'uranicum avec une dissolution de chlorure d'ammonium et encore en trouve-t-on toujours des traces dans la liqueur.

L'oxyde d'uranicum se combine aussi aux oxydes négatifs pour former des sels qui ne renferment pas les mêmes proportions de base que les sels formés par les autres oxydes triatomiques. Telles sont les combinaisons qu'il forme avec les oxydes de nitryle, de sulfuryle et d'oxalyle, qui ont pour formules :

$$O^2\left\{\begin{matrix}AzO^2\\Ur^2\end{matrix}\right. \quad - \quad O^4\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ur^4\end{matrix}\right. \quad - \quad O^4\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\Ur^4\end{matrix}\right.$$

Pour expliquer cet anomalie, Péligot considère l'anhydride d'uranicum comme de l'oxyde d'un radical Ur^2O qu'il appelle *uranyle*, de sorte qu'il aurait pour formule :



$$O\left\{\begin{matrix}Ur^2O\\Ur^2O\end{matrix}\right.$$

Ce radical étant monatomique, les sels formés par cet oxyde auraient donc pour formules :

$$O\begin{cases}AzO^2\\Ur^2O\end{cases} \quad - \quad O^2\begin{cases}SO^2\\2\,Ur^2O\end{cases} \quad - \quad O^2\begin{cases}C^2O^2\\2\,Ur^2O\end{cases}$$

Comme preuve de cette hypothèse, Ebelmen a introduit l'uranyle Ur^2O (oxyde d'uraniosum $O\begin{Bmatrix}Ur\\Ur\end{Bmatrix}$ dans de l'oxyde de nitryle et d'argent $O\begin{cases}AzO^2\\Ag\end{cases}$, l'argent s'est précipité sans dégagement de gaz, il en a conclu que le radical Ur^2O s'est substitué à l'argent. L'anhydride d'uranicum se dissout dans le chlorure d'hydrogène pour former du chlorure d'uranyle Cl,Ur^2O.

On prépare l'oxyde d'uranicum hydraté, d'après Ebelmen, en soumettant à l'action de l'air, le précipité brun violacé que l'on obtient par l'exposition aux rayons solaires d'une dissolution d'oxyde d'oxalyle et d'uranyle. L'oxyde hydraté obtenu a pour formule $O^3\begin{cases}2\,Ur^2O\\H^4\end{cases}$

D'après Malaguti, on obtient un oxyde hydraté $O\begin{cases}Ur^2O\\H\end{cases}$ en traitant par l'alcool l'oxyde de nitryle et d'uranyle $O\begin{cases}AzO^2\\Ur^2O\end{cases}$, évaporant à sec, puis reprenant par l'eau ; il reste sous forme d'une poudre jaune.

D'après Jacquelain, on obtient l'anhydride en calcinant à 250° dans un bain d'huile l'oxyde de nitryle et d'uranyle.

§ 689. *Oxydes intermédiaires.* — L'anhydride d'uranicum fait la double décomposition avec l'anhydride d'uraniosum, pour former deux oxydes intermédiaires :

Le premier est noir, il a pour formule $O^5\begin{cases}2\,Ur^2\\4\,Ur\end{cases}$. On l'obtient par l'exposition à l'air de l'anhydride d'uraniosum. A la chaleur rouge, il absorbe de l'oxygène pour se transformer en oxyde intermédiaire vert. En présence des acides, il se dédouble en anhydride d'uraniosum et anhydride d'uranicum $O\begin{cases}Ur\\Ur\end{cases}$ et $O^3\begin{cases}Ur^2\\Ur^2\end{cases}$.

Le second est vert, sa formule est $O^2\begin{cases}Ur^2\\Ur\end{cases}$. On l'obtient en chauffant au contact de l'air, de l'uranium, de l'anhydride d'uraniosum, ou l'oxyde intermédiaire noir. En présence des acides, il se dédouble aussi, et on obtient un sel d'uraniosum et un sel d'uranicum.

C. — SÉRIE PLATINIQUE.

§ 690. Nous diviserons la série platinique des oxydes triatomiques en sept groupes :

1° Le *groupe platinique.*
2° Le *groupe aurique.*
3° Le *groupe osmique.*
4° Le *groupe iridique.*
5° Le *groupe rhodique.*
6° Le *groupe palladique.*
7° Le *groupe ruthénique.*

Les oxydes triatomiques des groupes platinique, aurique et palladique sont inconnus jusqu'à ce jour, cependant les analogies qui existent entre tous ces métaux font supposer que, ces oxydes doivent exister, mais qu'on ne connaît pas leur mode de préparation.

GROUPE OSMIQUE.

§ 691. Le groupe osmique renferme un oxyde que nous nommerons *oxyde de sesqui-osmicum*, pour le distinguer de l'oxyde d'osmicum $O^2\begin{cases}Os\\Os\end{cases}$.

Oxyde de sesqui-osmicum $\begin{cases}\text{Dérivé primaire} \;.\;.\;.\;.\;. & O^3\begin{cases}Os^2\\H^3\end{cases}\\ \text{Dérivé secondaire} \;.\;.\;.\;. & O^3\begin{cases}Os^2\\Os^2\end{cases}\end{cases}$

Synonymie. — *Oxyde susosmieux, sesquioxyde d'osmium.*

Cet oxyde fait la double décomposition avec les acides pour former des sels dont les dissolutions sont d'un brun-jaunâtre. Il joue aussi le rôle d'acide vis-à-vis des bases puissantes. On n'a pu l'isoler jusqu'aujourd'hui, on ne le connaît qu'en combinaison. On l'obtient en combinaison avec l'ammoniaque en saturant d'ammoniaque l'oxyde d'osmyle et en maintenant pendant quelques heures, la liqueur jaune obtenue, à une température de 40° à 60°. Il se dégage de l'azote, la liqueur devient brun-noirâtre et il se dépose un corps noir qui, par la dessication devient brun-noirâtre ; ce composé, d'après Berzélius, serait une combinaison d'oxyde de sesqui-osmicum, d'ammoniaque et d'eau. Si on le chauffe, il se décompose avec dégagement de lumière, il se dégage de l'azote et il reste de l'osmium métallique. Cette combinaison se dissout dans les sels de carbonyle alcalins ; si l'on évapore cette dissolution et si on la sature par un acide, on peut en précipiter l'oxyde de sesqui-osmicum par la

potasse, mais il retient toujours do l'ammoniaque qu'on ne peut lui enlever.

GROUPE IRIDIQUE.

§ 692. L'iridium forme avec l'oxygène un composé analogue au précédent, c'est :

L'oxyde de sesqui-iridicum { Dérivé primaire . . . . . $O^3\begin{cases}Ir^2\\H^3\end{cases}$; Dérivé secondaire . . . . $O^3\begin{cases}Ir^2\\Ir^2\end{cases}$ }

Cet oxyde contient :

Iridium	89,14
Oxygène	10,86
	100,00

On le nomme encore : *sesqui-oxyde d'iridium, oxyde susirideux.*

On prépare ce composé en chauffant au rouge dans un creuset de porcelaine un mélange d'une partie de chlorure multiple d'iridicum et de potassium avec deux parties d'oxyde de carbonyle et de potassium.

Le chlorure multiple est aussitôt dédoublé en chlorure d'iridicum et en chlorure de potassium :

$$Cl^3\begin{cases}Ir\\K\end{cases} + Cl^3\begin{cases}Ir\\K\end{cases} = 2Cl^2,Ir + 2Cl,K.$$

L'oxyde de potassium réagit alors sur le chlorure d'iridicum pour former du chlorure de potassium, de l'oxyde de sesqui-iridicum et de l'oxygène :

$$8Cl^2,Ir + 8O\begin{cases}K\\K\end{cases} = 16Cl,K + \frac{O^3\begin{cases}Ir^2\\Ir^2\end{cases}}{O,O}$$

On reprend par l'eau qui dissout le chlorure de potassium et qui laisse indissout l'oxyde de sesqui-iridicum. Il retient toujours un peu de potasse qu'on ne peut lui enlever avec de l'eau pure, il faut l'en débarasser par l'eau acidulée.

L'oxyde de sesqui-iridicum se présente sous la forme d'une poudre noire un peu bleuâtre. C'est le plus stable de tous les composés de l'iridium avec l'oxygène, il peut supporter la chaleur rouge sans se décomposer, mais à une température plus élevée il abandonne son oxygène et il reste de l'iridium métallique. Tous les corps combustibles le réduis-

sent avec détonation, l'hydrogène le décompose même à la température ordinaire. Il est insoluble dans les acides; mais en présence des bases puissantes il joue le rôle d'acide pour former des sels. On l'obtient en combinaison avec la potasse en fondant de l'iridium avec du nitre à la chaleur blanche. Cette combinaison est soluble dans une petite quantité d'eau à laquelle elle communique une teinte jaune-brunâtre; cette dissolution se décompose et il se précipite de l'oxyde de sesqui-iridicum, lorsqu'on l'étend d'eau ou lorsqu'on la fait bouillir.

L'oxyde de sesqui-iridicum forme avec l'eau un oxyde hydraté qu'on obtient en précipitant par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, le chlorure d'iridicum ou le chlorure multiple d'iridicum et de potassium. Il est brun et retient toujours un peu d'alcali qu'on ne peut lui enlever par le lavage. Si l'on a employé l'ammoniaque pour le préparer, il retient de cet alcali, possède alors la propriété de faire explosion par la chaleur, et il reste de l'iridium.

GROUPE RHODIQUE.

§ 693. Le groupe rhodique contient un oxyde triatomique que l'on appelle ordinairement: *Oxyde rhodique sesqui-oxyde de rhodium*; nous le nommerons:

Oxyde de sesqui-rhodicum $\left\{ \begin{array}{l} \text{Dérivé primaire . . . . . } O^3\left\{\begin{matrix} Rh^2 \\ H^3 \end{matrix}\right. \\ \text{Dérivé secondaire. . . . . } O^3\left\{\begin{matrix} Rh^2 \\ Rh^2 \end{matrix}\right. \end{array} \right.$

Il est composé de:

Rhodium	81,32
Oxygène.	18,68
	100,00

On peut le préparer par deux procédés:

1°. En chauffant au rouge dans un creuset d'argent un mélange de rhodium en poudre avec de la potasse caustique et un peu de nitre. On obtient ainsi un mélange d'oxyde de sesqui-rhodicum et d'alcali. Le résidu est de l'oxyde de sesqui-rhodicum hydraté gris-verdâtre, insoluble dans les acides.

2° On le prépare encore en dissolvant dans l'eau régale le rhodium allié à d'autres métaux.

L'oxyde de sesqui-rhodium est noir, il n'éprouve aucune altération de la part de la chaleur. Cet oxyde se combine aux acides pour former des

sels dont les dissolutions sont jaunes ou jaune-brunâtres. Il peut aussi jouer le rôle d'acide vis-à-vis des bases fortes comme la potasse, la soude et l'ammoniaque.

§ 694. *Oxydes intermédiaires.* — L'oxyde de sesqui-rhodicum fait la double décomposition avec l'oxyde de rhodiosum pour former plusieurs oxydes intermédiaires qui ont pour composition :

$$O^6\left\{\begin{matrix}2Rh^2\\6Rh\end{matrix}\right. \quad - \quad O^5\left\{\begin{matrix}2Rh^2\\4Rh\end{matrix}\right. \quad - \quad O^4\left\{\begin{matrix}2Rh^2\\2Rh\end{matrix}\right.$$

On obtient le premier en chauffant pendant assez longtemps au contact de l'air de la poudre de rhodium.

Le second se prépare en faisant bouillir du chlorure de rhodiosum (Cl,Rh) pulvérulent dans une dissolution de potasse caustique. Ce composé est gris-jaunâtre ; lorsqu'on le traite par le chlorure d'hydrogène, il se produit du chlorure de rhodiosum (Cl,Rh) insoluble et du chlorure de sesqui-rhodicum (Cl^3,Rh^2) qui se dissout.

Enfin on obtient encore un oxyde intermédiaire en chauffant un mélange de chlorure multiple de sesqui-rhodicum et de potassium $Cl^4\left\{\begin{matrix}Rh^2\\K\end{matrix}\right.$ avec de l'oxyde carbonyle et de potassium.

GROUPE RUTHÉNIQUE.

§ 595. Nous rangeons dans ce groupe un oxyde analogue aux précédents, c'est :

L'oxyde de sesqui-ruthénicum	Dérivé primaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Ru^2\\H^3\end{matrix}\right.$
	Dérivé secondaire.	$O^3\left\{\begin{matrix}Ru^2\\Ru^2\end{matrix}\right.$

Il contient :

Ruthénium	81,16
Oxygène.	18,84
	100,00

Synonymie. — Sesquioxyde de ruthénium.

Ce composé se forme lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution aqueuse de chlorure de sesqui-ruthenicum (Cl^3,Ru^2), il se forme du chlorure d'hydrogène et il se précipite de l'oxyde de sesqui-ruthénicum hydraté $O^3\left\{\begin{matrix}Ru^2\\H^3\end{matrix}\right.$ brun-noirâtre, qui se dissout dans les acides et les colore en jaune. Il est insoluble dans les alcalis.

III.— DES OXYDES INDIFFÉRENTS OU SUROXYDES.

§ 696. On a donné ce nom à un genre d'oxyde tout particulier, qui ne joue ni le rôle d'acido ni le rôle de base et qui n'appartient pas non plus à la classe des oxydes intermédiaires, c'est co qui leur a valu le nom d'*oxydes singuliers* de la part de M. Dumas.

On ne sait encore rien de bien précis sur leur composition moléculaire, ils contiennent une fois plus d'oxygène que les oxydes positifs monatomiques, et leur formule générale serait donc O^2R^2.

Gerhardt fait dériver les suroxydes d'une molécule d'eau et il les représente par la formule :

$$O\left\{\begin{matrix}MO\\M\end{matrix}\right. .$$

Mais il est bien prouvé aujourd'hui quo l'oxygène qui se trouve dans ces composés n'est pas de l'oxygène libre, mais de l'oxygène ozonisé ; et si on en élimine l'ozone par un agent chimique, le suroxyde est transformé en un oxyde positif monatomique. Ainsi, lorsqu'on traite le suroxyde do baryum par de l'oxyde de sulfuryle, il se dégage de l'ozone et le suroxydo de baryum est transformé en oxyde de baryum.

Nous basant sur ces faits, nous croyons plus rationnel d'assimiler les suroxydes aux oxydes positifs monatomiques, dans lesquels l'oxygèno libre est remplacé par de l'oxygèno ozonisé, et leur formulo générale serait :

$$Ox\left\{\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right. .$$

Le symbole Ox représente l'oxygène ozonisé dont la molécule Ox, Ox $= O^2, O^2$. Si l'on fait agir sur l'oxygène ozonisé un corps qui s'oxyde à ses dépens, il reste de l'oxygène ordinaire. Nous avons vu au § 261 que M. Schœnbein admettait aussi l'existence d'un autre oxygène actif auquel il donne le nom d'*antozone* ; ces deux principes auraient la propriété de se détruire et de former par leur union de l'oxygène ordinaire. L'oxygène antozonisé serait représenté par On, On ; l'oxygèno ozonisé serait de l'oxygène électrisé négativement et l'oxygène antozonisé de l'oxygèno électrisé négativement.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SUROXYDES.

§ 697. Les suroxydes sont solides, à l'exception du suroxydo d'hydrogène qui est liquide. Ils sont cassants, inodores, insipides sauf ceux qui

sont formés par les métaux positifs des deux premières séries qui sont solubles et qui ont une saveur.

Action de la chaleur.— Les suroxydes sont tous décomposés par la chaleur, ils abandonnent de l'oxygène pour se transformer en un oxyde positif monatomique.

Le suroxyde d'hydrogène se décompose avec explosion, à une température très-peu élevée en donnant de l'eau et de l'oxygène :

$$Ox\begin{cases}H\\H\end{cases} + Ox\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O,O$$

L'ozone qui se dégage est transformé en oxygène par la chaleur.

Ces composés sont donc des oxydants énergiques, ils peuvent servir à combiner l'oxygène à certains composés et à les faire passer à un degré supérieur d'oxydation.

Action de l'oxygène.— L'oxygène n'a pas d'action sur les suroxydes à aucune température.

Action du soufre — Le soufre agit sur les suroxydes de la même manière que sur les oxydes positifs c'est-à-dire qu'il les décompose en s'emparant à la fois du métal et de l'oxygène et on obtient : un sulfure et un sel de sulfuryle si le métal du suroxyde appartient à la première ou à la deuxième série ; un sulfure et de l'anhydride de bisulfuryle si c'est un métal d'une autre série.

Action du chlore. — Les suroxydes sont décomposés par le chlore de la même manière que les oxydes positifs, c'est-à-dire que le chlore s'empare du métal pour former un chlorure, et l'oxygène se dégage.

Action du carbone.— Les suroxydes sont décomposés par le carbone, à l'aide de la chaleur ; il se produit de l'oxyde de carbonyle ou du carbonyle et le suroxyde est transformé en oxyde positif. Si ce dernier est réductible par le carbone on obtiendra le métal.

L'hydrogène agit comme le carbone, il ramène les suroxydes à l'état d'oxydes basiques.

Action de l'eau.— Les suroxydes des métaux des deux premières séries sont ramenés par l'eau à l'état d'oxydes basiques :

$$2Ox\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} = 4O\begin{cases}Ba\\H\end{cases} + O,O$$

Les autres oxydes sont insolubles dans l'eau.

Action des acides.— Lorsqu'on chauffe un suroxyde avec un acide, il abandonne de l'oxygène pour se transformer en oxyde positif qui se combine à l'acide pour former un sel oxygène :

Dans une première double décomposition, il se produit un sel et du suroxyde d'hydrogène ;

$$Ox\begin{cases}M\\M\end{cases} + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\M^2\end{cases} + Ox\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Sel de sulfuryle.

Mais le suroxyde d'hydrogène se dédouble par la chaleur en eau et oxygène :

$$Ox\begin{cases}H\\H\end{cases} + Ox\begin{cases}H\\H\end{cases} = 2O\begin{cases}H\\H\end{cases} + O,O$$

A une basse température, le suroxyde de baryum donne avec l'oxyde de sulfuryle, de l'oxyde de sulfuryle et de baryum et de l'ozone, parce que la chaleur n'est plus assez élevée pour convertir l'ozone en oxygène ordinaire.

§ 698. Pour l'étude des suroxydes, nous les diviserons en six séries correspondant à chacune des six séries d'oxydes positifs monatomiques. Mais les suroxydes de chacune de ces séries sont loin d'être connus, on ne connaît bien que les suroxydes des métaux positifs des deux premières séries.

A. — SÉRIE POTASSIQUE.

§ 699. La série potassique des suroxydes peut être divisée en sept groupes :

1° Le *groupe hydrique.*
2° Le *groupe potassique.*
3° Le *groupe sodique.*
4° Le *groupe lithique.*
5° Le *groupe ammonique.*
6° Le *groupe rubidique.*
7° Le *groupe cæsique.*

On ne connaît, jusqu'aujourd'hui, que des suroxydes des trois premiers groupes.

GROUPE HYDRIQUE.

§ 700. Nous rangeons dans le groupe hydrique, le *suroxyde d'hydrogène.*

SUROXYDE D'HYDROGÈNE $= Ox\begin{cases}H\\H\end{cases}$

§ 701. Ce composé est généralement connu sous le nom de : *eau oxygénée.* Sa formule est :

$$O\,x\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

La composition de l'eau étant connue, il sera facile de déterminer celle du suroxyde d'hydrogène, il suffira de déterminer la quantité d'oxygène qu'il donne, par sa décomposition à une faible température en eau et oxygène. Il contient :

Hydrogène	5,88
Oxygène.	94,12
	100,00

§ 702. *Préparation.* — On prend du suroxyde de baryum que l'on broie dans un mortier en l'arrosant d'un peu d'eau, de manière à en faire une pâte. On projette cette pâte dans du chlorure d'hydrogène étendu de trois parties d'eau qui le dissout. Il se produit du chlorure de de baryum et du suroxyde d'hydrogène :

$$O\,x\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + 2Cl,H = 2Cl,Ba + O\,x\begin{cases}H\\H\end{cases}$$

Cette opération est dangereuse, parce que la moindre élévation de température décompose le suroxyde d'hydrogène avec explosion ; c'est pourquoi on doit opérer dans un vase entouré de glace.

On verse alors dans cette dissolution, goutte à goutte de l'oxyde de sulfuryle qui décompose le chlorure de baryum à l'état d'oxyde de sulfuryle et de baryum, et il se produit du chlorure d'hydrogène qui reste dans la liqueur avec l'eau oxygénée :

$$2Cl,Ba + O^2\begin{cases}SO^2\\H^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases} + 2Cl,H$$

On filtre, puis on ajoute à la liqueur une seconde portion de suroxyde de baryum qui produit encore du chlorure de baryum et une seconde molécule de suroxyde d'hydrogène. On précipite encore le chlorure de baryum par l'oxyde de sulfuryle, on filtre, et on recommence ainsi l'opération une troisième et une quatrième fois jusqu'à ce que l'eau soit assez chargée de suroxyde d'hydrogène.

On débarrasse alors cette liqueur du chlorure de baryum qu'elle contient en y ajoutant de l'oxyde de sulfuryle et d'argent en quantité strictement nécessaire pour transformer le chlorure du baryum en oxyde de sulfuryle et de baryum et en chlorure d'argent qui, tous deux se précipitent :

$$2Cl,Ba + O^2\begin{cases}SO^2\\Ag^2\end{cases} = O^2\begin{cases}SO^2\\Ba^2\end{cases} + 2Cl,Ag.$$

La liqueur filtrée, contenant le suroxyde d'hydrogène est concentrée sous le récipient de la machine pneumatique au-dessus d'une capsule renfermant de l'oxyde de sulfurylo concentré.

§ 703. *Propriétés physiques.* — Le suroxyde d'hydrogène est un liquido incolore, sirupeux, qui ne se congèle pas même à — 30°. Sa densité est de 1,452. Ce liquide se volatilise dans le vide, sa tension est plus faible que celle do l'eau.

Le suroxyde d'hydrogène est inodore, il a une saveur particulière. Il produit sur la peau une légère piqure et une tache blanche qui disparait bientôt. Ce composé détruit toutes les couleurs végétales, ot il les blanchit.

§ 704. *Propriétés chimiques.*— Le suroxyde d'hydrogène est très-peu stable, il se décompose lentoment à la lumière et à la température ordinaire en eau et oxygène:

$$\text{Ox}\begin{cases}\text{H}\\\text{H}\end{cases} + \text{Ox}\begin{cases}\text{H}\\\text{H}\end{cases} = 2\text{O}\begin{cases}\text{H}\\\text{H}\end{cases} + \text{O,O}$$

Une température de 20° lui fait subir la même décomposition, et si on le chauffe subitement à 100° la décomposition est accompagnée d'une explosion. On doit le conserver dans un vase entouré de glace. Le suroxyde d'hydrogène est un oxydant très-énergique, c'est au moyen de ce composé que Thenard a préparé plusieurs oxydes inconnus jusqu'alors, comme les suroxydes de strontium, de calcium, de zinc, de nickel et de cuivre. Ce même composé détermine l'oxydation de plusieurs métaux, tels quo le sélénium, l'arsenic, le potassium, le sodium, lo molybdèno et lo tungstène. Il transforme aussi certains sulfures en sels do sulfuryle en leur abandonnant de l'oxygène, et il fait passer plusieurs oxydes positifs à un degré supérieur d'oxydation.

Certains oxydes, en présence du suroxyde d'hydrogène, le décomposent en perdant eux-mêmes une partie ou tout leur oxygène. Ce phénomène se produit avec les oxydes très-peu stables, comme les oxydes d'or, de platine, de mercure, d'argent, l'oxyde de plombyle, qui sont alors décomposés par la chaleur dégagée par la réaction.

Au contraire, les oxydes négatifs rendent le suroxyde d'hydrogène plus fixe et lo préservent de la décomposition, au point qu'on peut le faire bouillir après l'avoir étendu d'eau. Mais les alcalis le décomposent rapidement.

Le suroxyde d'hydrogène étant plus dense que l'eau, tombe d'abord au fond du vase lorsqu'on le verse dans ce liquide, il s'y dissout peu à peu. Uno propriété très-remarquable de ce composé, c'est d'être décomposé par le contact de certains corps sans que ceux-ci ne subissent aucune

altération, et il se dégage une grande quantité d'oxygène. La décomposition sera d'autant plus rapide quo ces corps seront plus divisés. Nous citerons, le charbon, l'or, le platine, le plomb, le bismuth, lo palladium, l'osmium, le mercure, les alcalis, le manganyle. Si le suroxyde d'hydrogène est étendu d'eau, le mélange s'échauffe fortement, et il se produit une vive effervescence par le dégagement rapide d'oxygène qui s'opère. Si l'on verse une goutte de suroxyde d'hydrogène concentré sur ces corps à l'état pulvérulent, la décomposition se fait avec détonation, et même dégagement de lumière.

Cette décomposition de certains oxydes par l'eau oxygénée qui, au premier abord, paraît assez singulière, s'expliquo parfaitement en considérant ce composé comme de l'eau dans laquelle l'oxygène ordinaire est remplacé par de l'oxygène ozonisé. Ainsi, en admettant que dans l'oxyde d'argent, l'oxygène s'y trouve à l'état d'antozone; on conçoit parfaitement que l'ozone se sépare de l'eau oxygénée qui redevient eau ordinaire et l'argent est réduit. On observe également un dégagement d'oxygène abondant lorsqu'on verse une dissolution d'oxyde de manganyle et de potassium $O^2\left\{\begin{matrix}Mn^2.O^2\\K^2\end{matrix}\right.$ dans de l'eau oxygénée. L'oxyde de potassium se sépare, l'antozonono du manganyle forme de l'oxygène avec l'ozone de l'eau oxygénée, et il est réduit en partie, c'est-à-dire qu'il est transformé en oxyde de manganicum $O^3\left\{\begin{matrix}Mn^2\\H^3\end{matrix}\right.$.

Ces réactions semblent confirmer l'hypothèse que, dans les suroxydes, l'oxygène se trouve à l'état d'oxygène ozonisé.

Usages. — Le suroxyde d'hydrogène en dissolution dans l'eau, sert à blanchir les tableaux anciens noircis par les émanations de sulfure d'hydrogène, qui, en présence de l'oxyde de carbonyle et de plomb contenu dans les couleurs, donno lieu à du sulfure de plomb noir. Le suroxyde d'hydrogène transforme ce sulfure en oxyde de sulfuryle et de plomb qui est blanc. La présence du chlorure de baryum dans le suroxyde d'hydrogène ne lui ôte aucunement cette propriété.

2°. — GROUPE POTASSIQUE.

§ 705. Le groupe potassiquo ne contient qu'un suroxyde dont la composition no correspond pas à celle des autres composés de ce genre. Il renferme 3 atomes d'oxygène pour 2 atomes do potassium, nous représenterons sa formule par $O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$, ce serait donc de l'*oxyde de potassyle.* Il est à supposer que le suroxyde $Ox\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$ existe aussi. Nous verrons plus

tard que le soufre peut former avec le potassium cinq composés dont les formules sont :

$$S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. - S\left\{\begin{matrix}KS\\K\end{matrix}\right. - S\left\{\begin{matrix}KS\\KS\end{matrix}\right. - S\left\{\begin{matrix}KS^2\\KS\end{matrix}\right. - S\left\{\begin{matrix}KS^2\\KS^2\end{matrix}\right.$$

L'analogie qui existe entre les oxydes et les sulfures nous font supposer qu'il doit aussi exister cinq oxydes correspondant. On en connaît aujourd'hui deux, ce sont :

L'*oxyde de potassium* $O\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$ et l'*oxyde de potassyle* $O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$ qui nous occupe et qui ont leur correspondant dans le premier et le troisième sulfure. Le suroxyde de potassium $Ox\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right.$ correspondrait alors au second sulfure.

OXYDE DE POTASSYLE.

§ 706. Pour déterminer la composition de l'oxyde de potassyle, on le dissout dans l'eau, il se décompose aussitôt en oxyde de potassium dont la composition est connue et en oxygène dont on détermine le volume. Il contient :

Potassium.	62,02
Oxygène	37,98
	100,00

ce qui correspond à 2 atomes de potassium et 3 atomes d'oxygène. Nous le représentons par la formule,

$$O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$$

Pour l'obtenir on fait passer un courant d'oxygène sec à travers un tube de verre, renfermant une petite capsule en argent dans laquelle on a mis un morceau de potassium. Celui-ci brûle et se transforme en oxyde de potassyle.

L'oxyde de potassyle est jaune-verdâtre, il n'est pas décomposé par la chaleur, au rouge il se fond et prend par le refroidissement une texture cristalline. C'est un oxydant très-énergique qui se décompose avec détonation lorsqu'on le chauffe avec les corps combustibles et les matières organiques. Il est réduit par le carbone à une température peu élevée, l'hydrogène le décompose aussi à l'aide de la chaleur. En présence de l'eau, il se décompose en oxyde de potassium qui se dissout et en oxygène qui se dégage :

$$O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + O,O$$

Il transforme l'oxyde de bisulfuryle et l'oxyde de phosphoricum en oxyde de sulfuryle et oxyde de phosphoryle, lui-même devient oxyde de potassium qui se combine avec ces oxydes négatifs pour former un sel de sulfuryle ou un sel de phosphoryle, et il se dégage de l'oxygène :

$$2O,SO + 2O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right. + O,O$$

$$O^3\left\{\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right. + 3O\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right. = 2O^3\left\{\begin{matrix}PhO\\K^3\end{matrix}\right. + 2O,O$$

L'ammoniaque est aussi décomposé par l'oxyde de potassyle, il se forme de l'eau, de l'azote et de l'oxyde de potassium.

GROUPE SODIQUE.

§ 707. Le groupe sodique renferme un oxyde analogue à l'oxyde de potassyle, c'est :

L'*oxyde de sodyle* $O\left\{\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right.$

On l'obtient en faisant passer un courant d'oxygène sec sur du sodium. Il est jaune-verdâtre, il possède les mêmes propriétés que l'oxyde de potassyle. Comme lui, il est décomposé par l'eau en oxyde de sodium et oxygène :

$$O\left\{\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right. + O,O$$

Il contient :

Sodium	48,91
Oxygène	51,09
	100,00

Jusqu'aujourd'hui on ne connait pas d'oxyde analogue formé par le lithium, l'ammonium, le rubidium et le cœsium.

B. — SÉRIE BARYTIQUE.

§ 708. Nous subdivisons la série barytique en quatre groupes :

1° Le *groupe barytique.*
2° Le *groupe strontique.*
3° Le *groupe calcique.*
4° Le *groupe magnésique.*

1°. — GROUPE BARYTIQUE.

§ 709. Le groupe barytique renferme un suroxyde :

Le *suroxyde de baryum* $= Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$

Il renferme :

Baryum.	81,08
Oxygène	18,92
	100,00

SUROXYDE DE BARYUM $= Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right.$

§ 710. On prépare ce composé en faisant arriver de l'oxygène sur de la baryte placée dans une cornue en verre chauffée au rouge.

Le suroxyde de baryum est gris, il n'a pas de saveur, il est fixe, très-stable. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais si on le mélange avec ce liquide, il s'y combine pour former un suroxyde hydraté blanc qui a pour formule $Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + 6O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$, (Liebig et Wœhler).

D'après ces mêmes auteurs, on peut encore préparer ce suroxyde hydraté en chauffant au rouge de l'oxyde de baryum dans un creuset de platine et en y projettant de l'oxyde de chloryle et de potassium ; on traite par l'eau qui dissout le chlorure de potassium, et le suroxyde hydraté se précipite. L'oxyde de chloryle et de potassium est décomposé par la chaleur en chlorure de potassium et oxygène lequel transforme l'oxyde de baryum en suroxyde :

$$O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. + O\left\{\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right. = 2Cl,K + 3O,O$$

Si l'on fait bouillir dans l'eau ce suroxyde hydraté, il se décompose, il abandonne de l'oxygène pour se transformer en oxyde de baryum hydraté qui se dissout.

Le suroxyde de baryum est décomposé, mais à une température très-élevée, en oxyde de baryum et oxygène :

$$Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. = 2O\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + O.O$$

On doit le considérer comme un oxydant énergique. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur du suroxyde de baryum chauffé au rouge, il devient incandescent et se transforme en oxyde de baryum hydraté :

$$Ox\left\{\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right. + H,H = 2O\left\{\begin{matrix}Ba\\H\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on chauffe un mélange de charbon et de suroxyde de baryum, il est décomposé, et on obtient un mélange d'oxyde de baryum et d'oxyde de carbonyle et de baryum : Le suroxyde se décompose d'abord, en présence du charbon, en oxyde de baryum et oxygène ; ce dernior se combine au carbone pour former de l'oxyde de carbonyle, lequel, avec une partie de l'oxyde de baryum donne de l'oxyde de carbonyle et de baryum :

$$2Ox\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + 2Ox\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} = 4O\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} + 2O,O$$

$$2O,O + C,C = 2O,CO$$

$$2O,CO + 2O\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} = 2O^2\begin{cases}CO\\Ba^2\end{cases}$$

Il fait la double décomposition avec certains sels oxygénés, tels que les oxydes de nitryle et de manganicum, de zinc, de nickel, de cuivre, etc ; il échange le radical baryum pour le radical positif du sel et on obtient, un nouveau suroxyde et un sel de baryum :

$$2O\begin{cases}AzO^2\\Zn\end{cases} + Ox\begin{cases}Ba\\Ba\end{cases} = Ox\begin{cases}Zn\\Zn\end{cases} + 2O\begin{cases}AzO^2\\Ba\end{cases}$$

GROUPE STRONTIQUE.

SUROXYDE DE STRONTIUM $= Ox\begin{cases}Sr\\Sr\end{cases}$

§ 711. Ce composé possède une grande analogie avec le suroxyde de baryum, ses propriétés sont les mêmes. Mais on a pu jusqu'aujourd'hui préparer le suroxyde anhydre, parce que l'oxyde de strontium anhydre n'absorde pas l'oxygène comme l'oxyde de baryum. On obtient le suroxyde hydraté, en traitant une dissolution d'oxyde do strontium par du suroxyde d'hydrogène. On l'obtient ainsi en paillettes blanches. Le suroxyde de strontium est composé de:

Strontium.	73,27
Oxygène	26,73
	100,00

GROUPE CALCIQUE.

SUROXYDE DE CALCIUM $= Ox\begin{cases}Ca\\Ca\end{cases}$

§ 712. Le suroxyde de calcium se produit lorsqu'on verse do l'eau do chaux dans une dissolution de suroxyde d'hydrogène, il se précipite

en paillettes ou en poudre blanche. Ce composé est très-peu stable, il se décompose, même sous l'eau au bout de quelque temps en oxyde de calcium et oxygène. La dessicalion dans le vide lui fait subir la même décomposition. Ce composé renferme :

Calcium	55,55
Oxygène	44,45
	100,00

§ 713. On ne connaît pas, jusqu'à présent de suroxyde de magnésium. Les suroxydes des autres métaux sont en nombre très-restreint, nous allons examiner ceux qui ont été isolés jusqu'à ce jour.

SUROXYDE DE NICKEL. $= Ox\left\{\begin{matrix}Ni\\Ni\end{matrix}\right.$

§ 714. On obtient ce composé, d'après Thenard, en prenant de l'oxyde de nickelosum hydraté, et en versant dessus à la température de zéro degré, une dissolution aqueuse de suroxyde d'hydrogène, qui contient au plus une quantité d'oxygène égale à huit fois le volume du liquide mais qui peut être plus étendue. On agite le mélange, et l'oxyde se transforme en un composé vert sale, très-peu stable, qui ressemble par ses propriétés aux suroxydes et que l'on suppose être le suroxyde de nickel. On doit employer un excès de suroxyde d'hydrogène, mais quand tout l'oxyde de nickelosum est suroxydé et qu'il se dégage de l'oxygène, il faut arrêter immédiatement cette décomposition du suroxyde en versant de l'eau dans la liqueur. On filtre, on lave le suroxyde avec de l'eau, on le presse dans du papier, et on le dessèche dans le vide sur de l'oxyde de sulfuryle.

SUROXYDE DE ZINC.

§ 715. Ce composé a pour formule :

$$Ox\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right.$$

On l'obtient comme le suroxyde de nickel en traitant l'oxyde de zinc par une dissolution aqueuse de suroxyde d'hydrogène contenant sept à huit fois son volume d'oxygène et agitant bien le mélange. Il a été découvert par Thenard. Ce composé est blanc, insipide, inodore, insoluble dans l'eau. Il est peu stable, une faible chaleur le décompose. Lorsqu'on le traite par les acides, il se produit un sel de zinc et du suroxyde d'hydrogène :

$$Ox\left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right. + O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right. = O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Zn^2\end{matrix}\right. + Ox\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$$

SUROXYDE DE CUIVRE $= Ox\left\{\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right.$

§ 716. Il a été préparé par Thenard en traitant l'oxyde de cupricum hydraté par le suroxyde d'hydrogène avec les précautions qui ont été indiquées dans la préparation du suroxyde de nickel.

Le suroxyde de cuivre est brun-jaunâtre, il se décompose à l'état humide, en dégageant de l'oxygène ; on peut le conserver à l'état sec, mais une faible température suffit pour le décomposer. Projeté sur des charbons ardents, il détone légèrement et le cuivre est réduit. Il est insoluble dans l'eau. Les oxydes négatifs le décomposent comme le suroxyde de zinc, en formant un sel de cupricum et du suroxyde d'hydrogène.

SUROXYDE D'ARGENT $= Ox\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right.$

§ 717. Il a été découvert par Ritter, en décomposant par la pile une dissolution faible d'oxyde de nitryle et d'argent. Il se dépose sur le conducteur positif en aiguilles douées de l'éclat métallique. Mêlé avec du phosphore, ce corps détone par le choc du marteau. Par la chaleur, il décrépite et l'argent est réduit. Les oxydes négatifs le décomposent, il se produit un sel d'argent et il se dégage de l'oxygène. Si l'oxyde négatif peut passer à un degré supérieur d'oxydation il le fera ; ainsi avec l'oxyde de bisulfuryle, on obtiendra un sel de sulfuryle :

$$2O,SO + 2Ox\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right. = 2O^2\left\{\begin{matrix}SO^2\\Ag^2\end{matrix}\right.$$

Traité par le chlorure d'hydrogène, il dégage du chlore et se transforme en chlorure d'argent :

$$Ox\left\{\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right. + 4Cl,H = 2Cl,Ag + \frac{Cl,Cl}{2O\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.}$$

Lorsqu'on le met dans l'ammoniaque, il se produit un dégagement d'azote très-vive qui met toute la liqueur en mouvement.

FIN DU TOME PREMIER.

TABLE DES MATIÈRES

DU

TOME PREMIER.

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.

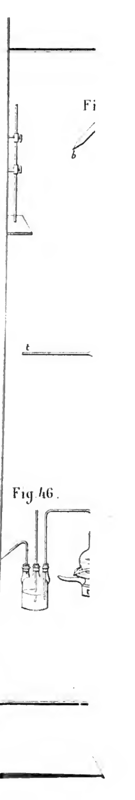
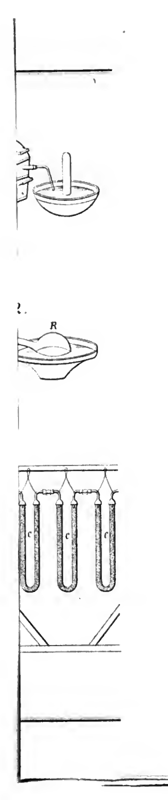
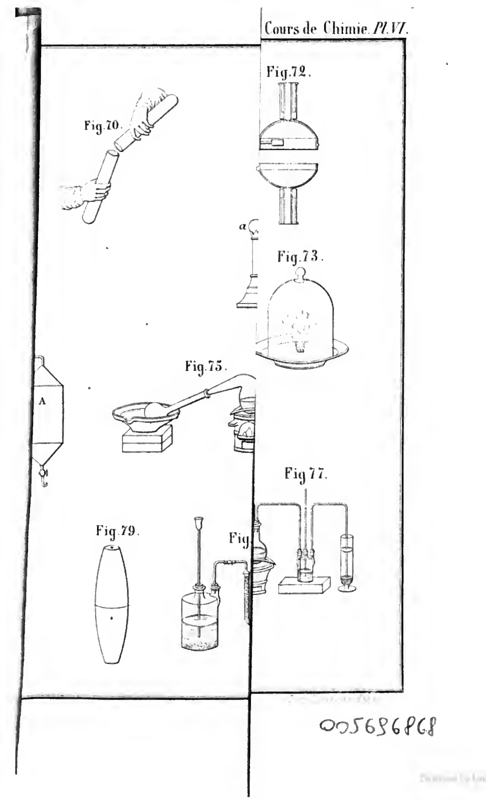


Fig. 46.




Fig 64.
A


R
c
c
c


Fig. 72.
Fig. 70.
a
Fig. 73.
A
Fig. 75.
Fig 77.
Fig. 79.
Fig



